

BIAXIALLY STRETCHED POLYPROPYLENE FILM

Publication number: JP2003025425

Publication date: 2003-01-29

Inventor: MASUDA JUNICHI; TANAKA SHIGERU; SASAMOTO FUTOSHI

Applicant: TORAY INDUSTRIES

Classification:

- international: C08J5/18; B29C55/12; B32B15/08; B32B15/085; B32B27/32; C08L23/10; C08L45/00; C08L57/02; B29K23/00; B29L7/00; C08J5/18; B29C55/12; B32B15/08; B32B27/32; C08L23/00; C08L45/00; C08L57/00; B29C55/12; (IPC1-7): B29C55/12; B32B15/08; B32B27/32; C08J5/18; C08L23/10; C08L45/00; C08L57/02; B29K23/00; B29L7/00

- european:

Application number: JP20020134005 20020509

Priority number(s): JP20020134005 20020509; JP20010141119 20010511

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2003025425

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a biaxially stretched polypropylene film having high rigidity in its longitudinal direction using a widely used longitudinal-lateral sequential biaxial stretching method.
SOLUTION: The biaxially stretched polypropylene film comprises polypropylene satisfying formula (1): $\log (MS) > -0.61 \log (MFR) + 0.82$ or formula (2): $\log (MS) > -0.61 \log (MFR) + 0.52$ in the relation between melt tension (MS) measured at 230 deg.C and a melt flow rate (MFR) and is mixed with at least one kind of an additive compatible with polypropylene and imparting plasticizing effect at the time of stretching.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.
C08J 5/18

(11) 공개번호 특2003-0022791
(43) 공개일자 2003년03월17일

(21) 출원번호 10-2002-7014815
(22) 출원일자 2002년11월05일
 변역문제출일자 2002년11월05일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2002/04466 (87) 국제공개번호 WO 2002/92671
(86) 국제출원출원일자 2002년05월08일 (87) 국제공개일자 2002년11월21일
(81) 지정국 국내특허 : 캐나다 중국 대한민국 미국 인도네시아 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드 사이프러스 터키

(30) 우선권주장 JP-P-2001-00141119, 2001년05월11일 일본(JP)
(71) 출원인 도레이 가부시끼가이샤
일본 103 도쿄도 주오구 니혼바시 무로마찌 2조메 2방 1고
(72) 발명자 마수다준이치
일본국교토후교토시마사나쿠타케하나지조우데라미나미초16-11-28
다나카시게루
일본국시가켄야수군야수초나카키타04
사사모토다이
일본국가나가와켄요코하마시야오바쿠가초라다이2조메8-5
오쿠라마사토시
일본국시가켄오츠시오메4조메31-13-213
(74) 대리인 히사구, 하영옥

심사청구 : 있음

(54) 이축연신 폴리프로필렌 필름

요약

본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름은 이축연신 폴리프로필렌 필름에 함유되는 폴리프로필렌, 또는 폴리프로필렌이 만족되는 230℃에서 측정하였을 때의 용융장력(MS)와 멜트플로우레이트(melt flow rate, MFR), 및/또는 폴리프로필렌의 트루트비를 특성의 값으로 컨트롤하는 것에 의해, 또는 이축연신 폴리프로필렌 필름의 중피아트럴의 존재를 규정하는 것에 의해, 범용의 중-형 순차 이축연신법으로 필름의 길이방향의 강성이 높은 이축연신 폴리프로필렌 필름으로 할 수 있다.

발명자

기술분야

본 발명은 포장용도, 공업용도 등 광범위한 용도에 바람직한 이축연신 폴리프로필렌 필름에 관한 것이다.

배경기술

폐기물이나 자원의 삭감이라 하는 사회적 요청에 기인하고, 특히 포장용도에서는 재료의 박막화로의 기대가 커지고 있다. 현재, 예컨대, 포장용도에서는 20 μ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름 등이 사용되고 있고, 그 대부분은 범용의 중-형 순차 이축연신법으로 제조되고 있다. 여기서 말한 범용의 중-형 순차 이축연신법이란, 폴리머를 압출기로 용해시켜 여과 필름을 통과한 후, 슬릿형상 구멍으로부터 압출 금속 드럼에 감아서 시트형상으로 냉각 고화시킨 미연신 필름을 얻고, 상기 미연신 필름을 주축차가 형성된 롤 사이에서 길이방향으로 연신하고, 미어시, 텐터로 도입하여 축방향으로 연신, 열고정하고, 냉각 후에 권취하여 연신 필름을 얻는 이축연신 폴리프로필렌 필름의 대표적인 제조방법이다.

여기서, 예시한 20 μ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 대해, 15 μ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름으로 등등한 성능이나 가공적성이 얻어지는 경우는 25%의 폐기물 및 자원의 삭감이 된다.

이와 같은 요구를 만족시키기 위해서는 우선, 이축연신 폴리프로필렌 필름을 강력화하여, 가공공정에서의 장력에 대한 신장률 억제할 필요가 있다. 이 때, 가공 공정의 장력은 필름의 길이방향에 걸리기 때문에,

주로 길이방향으로 이축연신 폴리프로필렌 필름을 강력화할 필요가 있다.

또, 일반적으로 폴리프로필렌 필름을 강력화하는 것에 의해, 폴리프로필렌 필름의 열수축율은 상승하는 경향이 있다. 고온에 있어서의 필름의 치수안정성이 약화하면, 인쇄, 코팅, 라미네이트 가공 등의 미차 가공 시에 필름이 수축하여 필름의 상품 가치가 극도로 저하하는 일이 있다. 따라서, 열수축율을 범용의 이축연신 폴리프로필렌 필름과 거의 동등 또는 그것 이하로 억제할 필요가 있다.

일본특허공고 소41-21790호 공보, 일본특허공고 소45-37879호 공보 및 일본특허공고 소49-18628호 공보 등에 의해, 이축연신 폴리프로필렌 필름을 강력화하기 위해, 길이방향, 폭방향으로 연신한 후, 계속해서 길이방향으로 재연신하여, 길이방향으로 강한 필름을 제작하는 방법은 알려져 있다. 또한, 이들 길이방향으로 강한 필름의 폭방향의 약함을 개량할 목적으로, 일본특허공개 소56-51329호 공보에는, 특정의 용융점정화 온도를 갖는 폴리프로필렌 시트를 이축연신 후, 길이방향으로 재연신하는 방법이 개시되어 있다.

그러나, 범용의 중-경 순차 이축연신법에서는 길이방향으로 강력화한 필름을 얻는 것은 곤란하였다. 즉, 범용의 중-경 순차 이축연신법에서는 용연신으로 생성된 배향결정을 용연신으로 연신하기 위해, 온도를 반응에 상응하여 할 필요가 있다. 이 때문에 용연신 후에는 결정의 대부분은 폭방향으로 재배열하고, 얻어지는 이축연신 폴리프로필렌 필름은 길이방향에 비교하여 폭방향 쪽이 극단적으로 강한 필름이었다.

범용의 폴리프로필렌을 사용하여 범용의 중-경 순차 이축연신법에서 제작된 이른바, 범용의 이축연신 폴리프로필렌 필름의 미세한 제조(이하, 파이버블 구조라 부름)를 원자간력 현미경(AFM)을 사용하여 관찰하면, 윌레킬이 20nm 전 후의 섬유형상의 파이버블로 이루어지는 바늘형상 구조가 관찰되고, 파이버블은 주로 폭방향으로 배향되어 있다. 여기서, 파이버블은 그 길이방향으로는 강하나, 폭방향으로는 쉽게 변형한다. 따라서, 이것이 필름의 강성이 폭방향으로 치우치는 원인이라 생각되고 있었다.

또, 일본특허공고 소41-21790호 공보나 일본특허공개 소56-51329호 공보에 기재된 길이방향으로 재연신하는 방법은 공정이 번잡하고, 설비가 많아질 뿐 만 아니라, 주로 길이방향의 열수축율이 범용의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 비해 높게 된다고 하는 문제가 있었다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름의 첫번째 형태는 230℃에서 측정에서 측정하였을 때의 용융장력(MS)과 멜트플로우레이트(melt flow rate, MFR)가 하기 식(1)

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.82 \quad (1)$$

를 만족시키는 폴리프로필렌을 함유하는 이축연신 폴리프로필렌 필름이다(제1의 형태).

다음에, 본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름의 다른 형태는 본 발명에 사용하는 폴리프로필렌의 용융장력(MS)과 멜트플로우레이트(MFR)가 하기 식(2)

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.52 \quad (1)$$

를 만족시키는 폴리프로필렌으로 이루어지는 이축연신 폴리프로필렌 필름이다(제2의 형태).

또한, 본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름의 또 다른 형태는 트루튼비가 300이상의 폴리프로필렌을 함유하는 이축연신 폴리프로필렌 필름이다(제 3의 형태).

또, 본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름의 다른 형태는 트루튼비가 160이상의 폴리프로필렌으로 이루어지는 이축연신 폴리프로필렌 필름이다(제 4의 형태).

또한, 본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름의 또 다른 형태는 일변이 길이방향으로 평행한 사방이 1μm 인 필름표면에 있어서, 폭방향으로 평행한 2변을 통과하는 폭 40nm이상의 중파이버블이 존재하는 것을 특징으로 하는 이축연신 폴리프로필렌 필름이다(제 5의 형태).

상기의 본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름은 주로 길이방향으로 강력화되어 있을 뿐 만 아니라, 열수축율이 낮고, 고온에 있어서의 필름의 치수안정성이 좋은 필름이 된다.

실시예

우선, 본 발명의 제1의 형태로서, 230℃에서 측정하였을 때의 용융장력(MS)과 멜트플로우레이트(MFR)가 하기 식(1)

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.82 \quad (1)$$

를 만족시키는 폴리프로필렌을 함유하는 이축연신 폴리프로필렌 필름에 관해서 설명한다.

본 발명의 제1의 형태는 230℃에서 측정하였을 때의 용융장력(MS)과 멜트플로우레이트(MFR)가 하기 식(1)

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.82 \quad (1)$$

를 만족시키는 고용융 장력 폴리프로필렌을 함유하는 이축연신 폴리프로필렌 필름이다. 이와 같은 폴리프로필렌은 물레, 고용융장력(MS)이 높은 고용융장력 폴리프로필렌(High Melt Strength-PP; 이하, HMS-PP로 기재)이라 한다.

여기서, 230℃에서 측정하였을 때의 용융장력(MS)이란, 동양정기제작 엘트텐스테스터를 사용하고, 폴리프로필렌을 230℃에서 가열하여, 용융폴리프로필렌을 압출속도 15mm/분으로 토출하여 스트랜드로 하고, 이 스트랜드를 6.5m/분의 속도로 거울 때의 장력을 측정하여, 용융장력(MS)으로 하였다. 단위는 cN이다.

또, 230℃에서 측정하였을 때의 멜트플로우레이트(MFR)란, JIS K6759에 따라서, 2.16kg의 하중 하에서 측정된 멜트플로우레이트(MFR)이고, 단위는 g/10분이다.

본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 사용되는 폴리프로필렌은 식(1)을 만족시키는 폴리프로필렌을 함유하는 것에 의해, 범용의 중-경 순차 이축연신법에 있어서, 지금까지 곤란하였던 길이방향의 강성이 높은 이축연신 폴리프로필렌 필름을 제조할 수 있다. 즉, 식(1)을 만족시키는 폴리프로필렌이 필연신 시의 종배향 결정의 측방향으로의 재배향을 억제한다.

식(1)을 만족시키는 폴리프로필렌을 얻는 방법으로서, 고분자량 성분을 많이 함유하는 폴리프로필렌을 블렌드하는 방법, 분기구조를 지닌 올리고머나 폴리머를 블렌드하는 방법, 일본특허공개 소62-121704호 공보에 기재되어 있는 바와 같이 폴리프로필렌 분자 중에 장쇄분기 구조를 도입하는 방법, 또는 특허 제 2869606호 공보에 기재되어 있는 바와 같이 장쇄분기를 도입하지 않고, 용융장력, 고유점도, 결정화도와 용점이 각각 특정의 관계를 만족하고, 또한, 비등크실렌 압출잔류물이 특정의 범위에 있는 직쇄상의 결정성 폴리프로필렌으로 하는 방법 등이 바람직하게 사용된다.

본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름에는 폴리프로필렌 분자 중에 장쇄분기를 도입하여 용융장력을 높은 HMS-PP를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 장쇄분기를 도입하여 용융장력을 높인 HMS-PP의 구체예로서는 Basell사 제작 HMS-PP(타입명 : PF-814 등), Borealis사 제작 HMS-PP(타입명 : WB130HMS 등), Dow사 제작 HMS-PP(타입명 : 0201 등)등이 열거된다.

폴리프로필렌의 장쇄분기의 정도를 나타내는 지표값으로서, 하기 식으로 나타내어지는 분기지수 g 가 열거된다.

$$g = [\eta]_{0.6} / [\eta]_{1.0}$$

여기서, $[\eta]_{0.6}$ 는 장쇄분기를 갖는 폴리프로필렌의 고유점도이고, $[\eta]_{1.0}$ 는 장쇄분기를 갖는 폴리프로필렌과 실질적으로 동일한 중량평균분자량을 갖는 직쇄상의 결정성 폴리프로필렌의 고유점도이다. 여기에 나타낸 고유점도는 테트라린에 용해된 시료를 공지의 방법으로 135℃에서 측정한다. 또, 중량평균분자량은 M.L.Mc Connell에 의하여, American Laboratory, May, 63-75(1978)에 발표되어 있는 방법, 즉 저각도 레이저광 산란광도 측정법으로 측정한다.

본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 함유되는 식(1)을 만족시키는 폴리프로필렌의 분기지수 g 는 0.95 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.9 이하이다. 분기지수가 0.95를 넘으면, 식(1)을 만족시키는 폴리프로필렌의 첨가효과가 저하되고, 필름으로 하였을 때의 길이방향의 영률(Young's modulus)이 불충분이 되는 경우가 있다.

본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 함유되는 식(1)을 만족시키는 폴리프로필렌의 용융장력(MS)은 3~100cN의 범위에 있는 것이 바람직하다. MS가 3cN 미만이면, 필름으로 하였을 때의 길이방향의 영률이 불충분이 되는 경우가 있다. 용융장력(MS)이 흡수록 길이방향의 영률은 높아지는 경향이 있으나, 용융장력(MS)이 100cN을 넘으면, 제막성이 악화하는 경우가 있다. 식(1)을 만족시키는 폴리프로필렌의 용융장력(MS)은 보다 바람직하게는 4~80cN, 더욱 바람직하게는 5~40cN, 더욱 보다 바람직하게는 5~20cN이다.

본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 함유되는 식(1)을 만족시키는 폴리프로필렌의 혼합량은 특히 제한되지 않으나, 1~60중량%인 것이 바람직하고, 비교적 소량 첨가해도 어느 정도의 효과가 보이는 것이 특징이다. 혼합량이 1중량% 미만에서는 필연신성이 악화하거나, 길이방향의 강성 향상효과가 적게 되는 경우가 있고, 60중량%를 넘으면, 종연신성이 악화하거나, 필름의 충격내성, 헤이즈 등이 악화하는 경우가 있다. 식(1)을 만족시키는 폴리프로필렌의 혼합량은 보다 바람직하게는 2~50중량%, 더욱 바람직하게는 3~40중량%이다.

본 발명의 제 2의 형태는 용융장력(MS)과 엘트플로우레이트(MFR)가 하기 식(2)을 만족시키는

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.52 \quad (2)$$

폴리프로필렌으로 이루어지는 이축연신 폴리프로필렌 필름이다.

본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 사용되는 폴리프로필렌은 식(2)을 만족시키는 폴리프로필렌으로 이루어지는 것에 의해, 범용의 중-경 순차 이축연신법에 있어서, 지금까지 곤란하였던, 길이방향의 강성이 높은 이축연신 폴리프로필렌 필름을 제조할 수 있다.

본 발명에서 사용하는 폴리프로필렌은 보다 바람직하게는 (3)식을 만족시키고, 특히 바람직하게는 (4)식을 만족시킨다. 이들은, 예컨대 HMS-PP의 첨가량에 의해 조제가 가능하고, 길이방향의 강성을 더욱 향상시킬 수 있다.

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.56 \quad (3)$$

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.62 \quad (4)$$

상기 식(2)을 만족시키는 폴리프로필렌은 예컨대, 용융장력(MS)이 높은 이른바, 고용융장력 폴리프로필렌(High Melt Strength-PP; 이하, HMS-PP라 기재)과 범용 폴리프로필렌을 혼합하거나, 범용 폴리프로필렌의 주쇄결핵 중에 장쇄분기 성분을 공중합, 그래프트공합 등으로 도입하여, 폴리프로필렌의 용융장력(MS)을 높게 하는 것에 의하여 얻을 수 있다. 이와 같은 HMS-PP를 혼합하는 것에 의해, 필연신 시의 종배향 결정의 측방향으로의 재배향을 억제할 수 있다.

본 발명의 제 1의 형태 및 제 2의 형태에 있어서, 이축연신 폴리프로필렌 필름에 사용하는 폴리프로필렌의 엘트플로우레이트(MFR)는 제막성의 관점에서 1~30g/10분의 범위에 있는 것이 바람직하다. 엘트플로우레이트(MFR)가 1g/10분 미만이면, 용융압출 시에 머금이 상승하거나, 압출원료의 치권에 장시간을 요하는 등의 문제점이 발생하는 경우가 있다. 엘트플로우레이트(MFR)가 30g/10분을 넘으면, 제막된 필름의 두께 불균일이 크게 되는 등의 문제점이 발생할 경우가 있다. 엘트플로우레이트(MFR)는 보다 바람직하게는 1~20g/10분이다.

본 발명의 제 1의 형태 및 제 2의 형태에 있어서, 이축연신 폴리프로필렌 필름에 사용되는 폴리프로필렌의

메소펜타드 분율(m m m m)은 90~99.5%인 것이 바람직하고, 94~99.5%인 것이 보다 바람직하다. 여기서, 메소펜타드 분율(m m m m)이란, 폴리프로필렌에 있어서의 이소택틱의 입체구조를 직접반영하는 지표이다. 메소펜타드 분율(m m m m)을 90~99.5%로 하는 것으로, 치수안정성이 우수하고, 내열성, 강성, 방습성, 내약품성 등이 현저하게 향상한 필름을 안정제조할 수 있으므로, 인쇄, 코팅, 종축, 주머니 제작, 라미네이트 가공 등의 필름 가공 공정에 있어서, 높은 이차가공성을 갖는 필름을 제공할 수 있다. 메소펜타드 분율(m m m m)이 90% 미만이면, 필름으로 하였을 때의 막이 저하하고, 열수축률이 낮게 되는 경향이 있기 때문에, 인쇄나 코팅이나 종축이나 주머니 제작 및 라미네이트 가공 등의 이차가공성이 저하하는 일이 있고, 수증기 투과율도 높게 되는 일이 있다. 메소펜타드 분율(m m m m)이 99.5%를 넘으면, 제막성이 저하하는 일이 있다. 메소펜타드 분율(m m m m)은 더욱 바람직하게는 95~99%, 가장 바람직하게는 96~98.5%이다.

본 발명의 제1의 형태 및 제2의 형태에 있어서, 이축연신 폴리프로필렌 필름에 사용되는 폴리프로필렌의 이소택틱인덱스(II)는, 92~99.8%의 범위에 있는 것이 바람직하다. 이소택틱인덱스(II)가 92% 미만이면, 필름으로 하였을 때의 탄력이 저하하고, 열수축률이 크게 되어 방습성이 악화하는 등의 문제점이 발생하는 일이 있다. 또, 이소택틱인덱스(II)가 99.8%를 넘으면, 제막성이 악화하는 경우가 있다. 이소택틱인덱스(II)는 보다 바람직하게는 94~99.5%이다.

본 발명의 제1의 형태 및 제2의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 사용하는 폴리프로필렌은 경제성의 관점 등으로부터, 본 발명의 특성을 손상시키지 않는 범위에서 본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 제조할 때에 생성된 부산물이 필름이나, 다른 필름을 제조할 때에 생성된 부산물이 필름, 그 외 수지를 블렌드 사용하여도 상관없다.

본 발명의 제1의 형태 및 제2의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 사용하는 폴리프로필렌은 주로 폴리프로필렌의 단독중합체로 이루어지고, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서 다른 불포화탄화수소의 단량체 성분이 공중합된 중합체이어도 좋고, 폴리프로필렌과 폴리프로필렌 이외의 단량체 성분이 공중합된 중합체가 블렌드되어도 좋다. 이와 같은 공중합 성분이나 블렌드물을 구성하는 단량체 성분으로서, 에틸렌, 에틸렌, 프로필렌(공중합된 블렌드물의 경우), 1-부텐, 1-펜텐, 3-메틸펜텐-1, 3-메틸부텐-1, 1-헥센, 4-메틸펜텐-1, 5-메틸펜텐-1, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 비닐시클로헥센, 스티렌, 알릴벤젠, 시클로펜텐, 노르보르넨, 5-메틸-2-노르보르넨 등이 열거된다.

여기서, 상기한 용융장력(MS), 멜트플로우레이트(MFR), 92%, 메소펜타드 분율(m m m m), 이소택틱인덱스(II) 등의 폴리프로필렌의 특성값은 제막 전의 원료칩을 사용하여 측정하는 것이 바람직하지만, 제막 후의 필름을 60℃ 이하의 온도의 n-헥산으로 2시간 정도 압출하고, 발수물·첨가물을 제거 후, 130℃에서 2시간 이상 진공건조한 것을 샘플로서 사용하여 측정할 수도 있다.

다음에, 본 발명의 제3의 형태로서, 트루튼비가 300이상의 폴리프로필렌을 함유하는 이축연신 폴리프로필렌 필름에 관해서 설명한다.

본 발명의 제3의 형태는 트루튼비가 300이상의 폴리프로필렌을 함유하는 이축연신 폴리프로필렌 필름이다.

여기서, 트루튼비는 유입압력손실법을 사용하고, Cogswell의 이론(Polymer Engineering Science, 12, 64(1972))에 따라서, 측정을 수행하였다. 여기서 말한 트루튼비란, 지수계수로 근사한 신장점도-신장 변형속도 곡선, 전단점도-전단 변형 속도곡선으로부터 구한 230℃, 변형속도 60S⁻¹에서의 신장점도와 전단점도의 비이다.

본 발명의 제3의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름은 트루튼비가 300이상의 폴리프로필렌을 함유하는 것에 의해, 범용의 중-필 순차 이축연신법에 있어서, 지금까지 곤란하였던, 길이방향의 강성이 높은 이축연신 폴리프로필렌 필름을 제조할 수 있다. 즉, 상기 트루튼비가 300이상의 폴리프로필렌이 필연신 시의 중배향 결정의 폭방향으로의 재배열을 억제한다.

본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 함유되는 폴리프로필렌의 트루튼비는 어느 정도 높을 수록 바람직하지만, 너무 지나치게 높으면 제막성이 악화하거나, 표면헤이즈가 악화하는 경우가 있다. 본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 함유되는 트루튼비는 보다 바람직하게는 350이상, 더욱 바람직하게는 400이상, 1000이하이다.

상기와 같은 트루튼비가 300이상의 폴리프로필렌을 얻는 데는 고분자량 성분을 많이 함유하는 폴리프로필렌을 블렌드하는 방법, 분기구조를 지닌 올리고머나 폴리머를 블렌드하는 방법, 일본특허공개 소62-121704호 공보에 기재되어 있는 바와 같이 폴리프로필렌 분자 중에 장쇄분기 구조를 도입하는 방법, 또는 특허 제2869606호 공보에 기재되어 있는 바와 같이 장쇄분기를 도입하지 않고, 용융장력과 고유점도, 결정화온도, 용융이 각각 특성의 관계를 만족하고, 또한, 비등크실렌 압출잔류물이 특성의 범위에 있는 직쇄상의 결정성 폴리프로필렌으로 하는 방법 등, 폴리프로필렌의 용융장력(MS)을 높이는 방법이 바람직하게 사용된다.

본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름에는 이들 용융장력(MS)이 높은 폴리프로필렌, 즉, 고용융장력 폴리프로필렌(High Melt Strength-PP; 이하 HMS-PP라 기재) 중, 폴리프로필렌 분자 중에 장쇄분기를 도입하여, 용융장력을 높인 HMS-PP를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 장쇄분기를 도입하여 용융장력을 높인 HMS-PP의 구체예로서는 Basell사 제작 HMS-PP(타입명: PF-814 등), Borealis사 제작 HMS-PP(타입명: WB 130HMS 등), Dow사 제작 HMS-PP(타입명: D201 등) 등이 열거된다.

폴리프로필렌의 장쇄분기의 정도를 나타내는 지표값으로서, 하기 식으로 나타내어지는 분기 지표가 열거된다.

$$g = [\eta]_w / [\eta]_{h,w}$$

여기서, $[\eta]_w$ 는 장쇄분기를 갖는 폴리프로필렌의 고유점도이고, $[\eta]_{h,w}$ 는 장쇄분기를 갖는 폴리프로필렌과 실질적으로 동일한 중량평균분자량을 갖는 직쇄상의 결정성 폴리프로필렌의 고유점도이다. 또, 고유

점도는 테트라린에 용해된 시료에 관해서 공지의 방법으로 135℃에서 측정한다. 또, 중량평균분자량은 H.L. Mc Connell에 의하여, American Laboratory, May, 63-75(1978)에 발표되어 있는 방법, 즉 저각도 레이저광 산란광도 측정법으로 측정된다.

본 발명의 제3의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 함유되는 트루튼비가 300이상의 폴리프로필렌의 분기지수는 0.95이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.90이상이다. 분기지수가 0.95를 넘으면, HMS-PP의 첨가효과가 저하하고, 필름으로 하였을 때의 길이방향의 영률이 불충분하게 되는 경우가 있다. 보다 바람직하게는 0.90이하의 것이다.

본 발명의 제3의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 함유되는 트루튼비가 300이상의 폴리프로필렌의 용융장력(MS)은 3~100cN의 범위에 있는 것이 바람직하다. 용융장력(MS)이 3cN미만이면, 필름으로 하였을 때의 길이방향의 영률이 불충분하게 되는 경우가 있다. 용융장력(MS)이 필수적 길이방향의 영률은 높게 되는 경향이 있으나, 용융장력(MS)이 100cN을 넘으면, 제막성이 악화하는 경우가 있다. HMS-PP의 용융장력(MS)은 보다 바람직하게는 4~80cN, 더욱 바람직하게는 5~40cN, 더욱 보다 바람직하게는 5~20cN이다.

본 발명의 제3의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 함유되는 트루튼비가 300이상의 폴리프로필렌의 혼합량은 특히 제한되지는 않으나, 1~60중량%인 것이 바람직하고, 비교적 소량 첨가하여도 어느 정도의 효과가 보이는 것이 특징이다. 혼합량이 1중량 미만으로는 필연신성이 악화하거나, 길이방향의 강성향상 효과가 적게 되는 경우가 있고, 60중량%를 넘으면 종연신성이 악화하거나, 필름의 충격내성, 헤이즈 등이 악화하는 경우가 있다. 트루튼비가 300이상의 폴리프로필렌의 혼합량은 보다 바람직하게는 2~50중량%, 더욱 바람직하게는 3~40중량%이다.

본 발명의 제4의 형태는 트루튼비가 160이상의 폴리프로필렌으로 이루어지는 이축연신 폴리프로필렌 필름이다.

본 발명의 제4의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름은 트루튼비가 160이상의 폴리프로필렌으로 이루어지는 것에 의해, 범용의 증-취 순차 이축연신법에 있어서, 지금까지 곤란하였던 길이방향의 강성이 높은 이축연신 폴리프로필렌 필름을 제조할 수 있다.

본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 사용하는 폴리프로필렌의 트루튼 비는 높을 수록 바람직하지만, 너무 지나치게 높으면, 제막성이 악화하거나, 표면헤이즈가 악화하는 경우가 있다. 본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 사용하는 폴리프로필렌의 트루튼비는 보다 바람직하게는 160이상, 더욱 바람직하게는 20~50, 가장 바람직하게는 20~45이다. 이를 예컨대, 하기에 나타내는 바와 같은 HMS-PP의 첨가량에 의해 조정이 가능하고, 길이방향의 강성을 더욱 향상시킬 수 있다.

상기한 바와 같은 트루튼비가 160이상의 폴리프로필렌은, 예컨대 하기에 나타낸 바와 같은 용융장력(MS)이 높은, 즉 고용융장력 폴리프로필렌(High Melt Strength-PP; 이하 HMS-PP라 기재)과 범용 폴리프로필렌을 혼합하거나, 범용 폴리프로필렌의 주쇄골격 중에 장쇄분기 성분을 공중합, 그래프트중합 등으로 도입하여, 폴리프로필렌의 용융장력(MS)을 높게 하는 것에 의하여 얻을 수 있다. 즉, 이와 같은 HMS-PP에 의해, 필연신 시의 증배향 결정의 폭방향으로의 재배열을 억제할 수 있다.

본 발명의 제4의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 사용하는 폴리프로필렌은 트루튼비가 160상이면 특히 제한은 없으나, 예컨대, 이하에 나타내는 성질을 갖는 폴리프로필렌을 함유하는 것이 바람직하다.

즉, 트루튼비가 300이상의 폴리프로필렌을 함유하고, 트루튼비를 160이상으로 하는 것이 바람직하다. 트루튼비가 300이상의 폴리프로필렌은 예컨대, 용융장력(MS)이 높고, 이른바 고용융장력 폴리프로필렌(High Melt Strength-PP; 이하 HMS-PP라 기재)과 범용 폴리프로필렌을 혼합하거나, 범용 폴리프로필렌의 주쇄골격 중에 장쇄 분기성분을 공중합, 그래프트 중합 등으로 도입하여 폴리프로필렌의 용융장력(MS)을 높게 하는 것에 의하여 얻을 수 있다. 이와 같은 HMS-PP를 혼합하는 것에 의해, 필연신 등의 증배향 결정의 폭 방향으로의 재배열을 억제할 수 있다.

본 발명의 제3의 형태 및 제4의 형태에 있어서, 이축연신 폴리프로필렌 필름에 사용하는 폴리프로필렌의 멜트플로우레이트(MFR)는 제막성의 관점에서 1~30g/10분의 범위에 있는 것이 바람직하다. 멜트플로우레이트(MFR)가 1g/10분 미만이면, 용융압출 등에 여일이 상승하거나, 압출원료의 치환에 장시간을 요하는 등의 문제점이 발생하는 경우가 있다. 멜트플로우레이트(MFR)가 30g/10분을 넘으면, 제막된 필름의 두께 불균일이 크게 되는 등의 문제점을 발생하는 경우가 있다. 멜트플로우레이트(MFR)는 보다 바람직하게는 1~20g/10분이다.

본 발명의 제3의 형태 및 제4의 형태에 있어서, 이축연신 폴리프로필렌 필름에 사용하는 폴리프로필렌의 메소펜타드 분율(m m m m)은 90~99.5%인 것이 바람직하고, 94~99.5%인 것이 보다 바람직하다. 여기서, 메소펜타드 분율(m m m m)이란, 폴리프로필렌에 있어서의 이소타틱의 입체구조를 직접 반영하는 지표이다. 메소펜타드 분율(m m m m)을 90~99.5%로 하는 것으로, 치수안정성이 우수하고, 내열성, 강성, 방습성, 내약품성 등이 현저하게 향상된 필름을 안정 제조할 수 있으므로, 인쇄, 코팅, 증착, 주머니 제작, 라미네이트 가공 등의 필름 가공공정에 있어서, 높은 이차가공성을 갖는 필름을 제공할 수 있다. 메소펜타드 분율(m m m m)이 90% 미만이면, 필름으로 할 때의 탄력이 저하하고, 열수축율이 크게 되는 경향이 있기 때문에, 인쇄나 코팅이나 증착이나 주머니 제작 및 라미네이트 가공 등의 이차가공성이 저하하는 일이 있고, 수증기 투과율도 높게 되는 일이 있다. 메소펜타드 분율(m m m m)이 99.5%를 넘으면, 제막성이 저하하는 일이 있다. 메소펜타드 분율(m m m m)은, 더욱 바람직하게는 95~99%, 가장 바람직하게는 96~98.5%이다.

본 발명의 제3의 형태 및 제4의 형태에 있어서, 이축연신 폴리프로필렌 필름에 사용하는 폴리프로필렌의 이소타틱인덱스(II)는 92~99.8%의 범위에 있는 것이 바람직하다. 이소타틱인덱스(II)가 92% 미만이면, 필름으로 하였을 때의 탄력이 저하하여 열수축율이 크게 되어, 방습성이 악화하는 등의 문제점이 발생하는 일이 있다. 또, 이소타틱인덱스(II)가 99.8%를 넘으면, 제막성이 악화하는 경우가 있다. 이소타틱인덱스(II)는 보다 바람직하게는 94~99.5%이다.

본 발명의 제3의 형태 및 제4의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 사용되는 폴리프로필렌은 경제성의

관점 등으로부터, 본 발명의 특성을 손상시키지 않는 범위에서, 본 발명의 이속연신 폴리프로필렌 필름을 제조할 때에 생성된 부스러기 필름이나, 다른 필름을 제조할 때에 생성된 부스러기 필름, 그 외 수지를 블렌드 사용하여도 상관없다.

본 발명의 제3의 형태 및 제4의 형태의 이속연신 폴리프로필렌 필름에 사용하는 폴리프로필렌은 주로 프로필렌의 단독중합체로 이루어지고, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서, 다른 불포화탄화수소의 단량체 성분이 공중합된 중합체이어도 좋고, 프로필렌과 프로필렌 이외의 단량체 성분이 공중합된 중합체가 블렌드되어도 좋다. 이와 같은 공중합 성분이나 블렌드들을 구성하는 단량체 성분으로서, 예컨대, 에틸렌, 프로필렌(공중합된 블렌드들의 경우), 1-부텐, 1-펜텐, 3-메틸펜텐-1, 3-메틸부텐-1, 1-헥센, 4-메틸펜텐-1, 5-메틸헥센-1, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 비닐시클로헥센, 스티렌, 알릴벤젠, 시클로펜텐, 노르보르넨, 5-메틸-2-노르보르넨 등이 열거된다.

여기서, 상기한 트루텐비, 용융장력(MS), 멜트플로우레이트(MFR), g/2, 메소젠타드 분율(m m n), 미소탁틱인덱스(11) 등의 폴리프로필렌의 특성값은 제막 전의 원료칩을 사용하여 측정하는 것이 바람직하지만, 제막 후의 필름을 60℃ 이하의 온도의 n-헥산으로 2시간 정도 압출하여, 불순물, 첨가제를 제거 후, 130℃에서 2시간 이상 진공건조한 것을 샘플로서 사용하여 측정할 수도 있다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 이속연신 폴리프로필렌 필름에서는 강력하, 제막성 향상의 관점으로부터 폴리프로필렌에 상용하고, 연신 등에 가스화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제가 1종 이상 혼합된다. 여기서, 말한 가스화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제란, 안정한 고배율 연신을 가능하게 하는 가스제를 말한다. 이와 같은 첨가제가 혼합되지 않으면, 본 발명의 목적이 충분히 발휘될 수 없고, 제막성도 떨어지는 것이 된다. 이와 같은 첨가제로서는 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 석유수지 및/또는 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 테르펜수지의 1종 이상이 고배율 연신, 베리머성 향상의 관점으로부터 바람직하게 사용된다.

여기서, 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 석유수지란, 수산기, 카르복실기, 할로젠기, 술폰기 또는 그들의 변성체 등으로 이루어지는 극성기를 갖지 않는 석유수지이고, 구체적으로는 석유계 불포화 탄화수소를 원료로 하는 시클로펜타디엔계 또는 고급올레핀계 탄화수소를 주원료로 하는 수지이다.

또한, 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 석유수지의 글라스 전이점 온도(이하, Tg로 간략한다)는 60℃ 이상인 것이 바람직하다. 글라스 전이온도(Tg)가 60℃ 미만에서는 강성의 향상효과가 적게 되는 일이 있다.

또, 석유수지에 수소를 첨가하고, 그 수소첨가율을 90% 이상, 바람직하게는 99% 이상으로 한 수소첨가(이하, 수첨이라 간략하는) 일이 있다. 석유수지가, 특히 바람직하게 사용된다. 대표적인 수소첨가 석유수지로서는 예컨대, 글라스 전이온도(Tg)가 70℃ 이상이고, 수소첨가율 99% 이상의 폴리디시클로펜타엔 등의 저관족 석유수지를 들 수 있다.

또한, 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 테르펜수지란, 수산기, 알데하이드기, 케톤기, 카르복실기, 할로젠기, 술폰기 또는 그들의 변성체 등으로 이루어지는 극성기를 갖지 않는 테르펜수지, 즉(C₁₀H₁₆)의 조성의 탄화수소 및 이로부터 도입되는 변성화합물이다. 여기서, n은 2~20의 자연수이다.

테르펜수지는 테르페노이드라 불리는 것도 있고, 대표적인 화합물로서는 피넨, 디펜텐, 카렌, 밀센, 오시멘, 리모넨, 테르피넨, 테르피넨, 사비넨, 트리시클렌, 비사보렌, 징기베렌, 산타렌, 캄포렌, 밀렌, 토말렌 등이 있고, 본 발명의 이속연신 폴리프로필렌 필름의 경우, 수소를 첨가하고, 그 수소첨가율을 90% 이상으로 하는 것이 바람직하고, 특히 99% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 그 중에서도, 수첨 β-피넨, 수첨 β-디펜텐 등이 특히 바람직하게 사용된다.

상기 석유수지 또는 테르펜수지의 브로마로서는 100이상 바람직하고, 더욱, 바람직하게는 50이상, 특히 바람직하게는 10이하의 것이 좋다.

첨가제의 첨가량은 그 가스화 효과가 발휘되는 양이 좋으나, 상기 석유수지 및 테르펜수지의 첨가량을 합해서, 0.1~30중량%인 것이 바람직하다. 상기 수지의 혼합량이 0.1중량% 미만에서는 연신성, 길이방향의 강성의 향상효과가 적게 되거나, 투명성이 악화하는 경우가 있다. 또, 30중량%를 넘으면, 열차수인정성이 악화하거나, 필름 표층에 상기 첨가제가 블리드 아웃하여 황색이 악화하는 경우가 있다. 첨가제의 혼합량은 석유수지 및 테르펜수지의 첨가량을 합해서, 보다 바람직하게는 1~20중량%이고, 더욱 바람직하게는 2~15중량%이다.

또, 첨가제로서 극성기를 함유하는 석유수지 및/또는 테르펜수지를 사용한 경우에는 폴리프로필렌과 상용성이 악화하는 점에서, 필름 내부에 보이드(void)가 형성되기 쉽고, 수증기 투과율이 높게 되고, 또, 대변방지제나 활제의 블리드 아웃을 악화시킬 가능성이 있다.

폴리프로필렌에 상용하고, 연신 등에 가스화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제의 구체예로서는 예컨대, 토넥사사 제작 '에스코멧트'(타입명 : E5300시리즈 등), 야스하라케미칼사 제작 '클리아론'(타입명 : P-125 등), 코우센 가가쿠 고교 가부시끼가이샤 제작 '아르론'(타입명 : P-125 등) 등이 열거된다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 이속연신 폴리프로필렌 필름은 적어도 한쪽면에 금속증착층을 형성하는 것에 의해, 가스배리어성이 높은 금속증착 필름으로 할 수 있다.

또, 본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태, 및 제4의 형태의 이속연신 폴리프로필렌 필름은 적어도 한쪽면에 폴리에스테르 우레탄계 수지의 피복층, 금속증착층을 형성하는 것에 의해, 상기 금속증착층 필름에 비교하여, 가스배리어성이 더 높은 금속증착 필름으로 할 수 있다.

금속증착 후에 무수한 가스배리어성을 얻은 상에, 상기 피복층은 수용성 및/또는 수분산성의 가교된 폴리에스테르 우레탄계 수지와 수용성의 유기용제의 혼합용제를 도포, 건조하는 것에 의해 형성된 것이 바람직하다.

피복층에 사용하는 폴리에스테르 우레탄계 수지는 디카르복실산과 디올성분을 에스테르화한 폴리에스테르

폴리올과 폴리시아네이트, 또는 필요에 의하여, 생선장제로 이루어지는 것이다.

피복층에 사용하는 폴리에스테르 우레탄계 수지의 디카르복실산 성분으로서는 테레프탈산, 이소프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 아디핀산, 트리메틸아디핀산, 세바신산, 마론산, 디메틸마론산, 숙신산, 글루타르산, 피마린산, 2,2-디메틸글루타르산, 아젤라민산, 프마르산, 말레인산, 이타콘산, 1,3-시클로헥산디카르복실산, 1,2-시클로헥산디카르복실산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 1,4-나프탈산, 디페닌산, 4,4'-옥시안식향산, 2,5-나프탈렌디카르복실산 등을 사용할 수 있다.

피복층에 사용하는 폴리에스테르 우레탄계 수지의 디올성분으로서는 에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜 등의 지방족글리콜, 1,4-시클로헥산디메탄올 등의 방향족 디올, 폴리메틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜 등의 폴리(옥시알킬렌)글리콜 등이 열거된다.

또, 피복층에 사용하는 폴리에스테르 우레탄계 수지는 디카르복실산 성분, 디올 성분 외에, p-옥시안식향산 등의 옥시카르복실산 등이 공중합 되어 있어도 좋고, 또한 이들은 선형상 구조이지만, 3가 이상의 에스테르형성 성분을 사용하여 분기상 폴리에스테르로 할 수도 있다.

폴리아소시아네이트로서는 헥사메틸렌디아소시아네이트, 디페닐메탄디아소시아네이트, 올릴렌디아소시아네이트, 이소포론디아소시아네이트, 테트라메틸렌디아소시아네이트, 크실렌디아소시아네이트, 리신디아소시아네이트, 올릴렌디아소시아네이트와 트리메탄올프로판의 부가물, 헥사메틸렌디아소시아네이트와 트리메탄올에탄의 부가물 등을 들 수 있다.

또, 생선장제로서는 펜던트카르복실기 함유 디올이나 에컨대, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 헥사메틸렌글리콜, 네오펜틸렌글리콜 등의 글리콜류, 또는 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 페닐렌디아민, 올릴렌디아민, 디페닐디아민, 디아민디페닐에탄, 디아미노디페닐에탄, 디아미노시클로헥실에탄 등의 디아민류 등이 열거된다.

폴리에스테르 우레탄계 수지의 구체예로서는 다이니폰 잉크 가가쿠 고교 가부시끼가이샤 제재 '하이드란'(타입명: AP-40F 등)등이 열거된다.

또, 상기 피복층을 형성할 때, 피복층의 피막성형성 및 기층과의 접착력을 향상시키기 위해서, 도제(塗劑)에 수용성의 유기용제로서, N-메틸피롤리돈, 에틸셀로솔브아세테이트, 디메틸포름아미드의 적어도 1종 이상을 첨가하는 것이 바람직하다. 특히, N-메틸피롤리돈이 피막성형성과 기재의 밀착성을 향상시키는 효과가 커서 바람직하다. 첨가량은 상기 폴리에스테르 우레탄계 수지 100중량부에 대해 1~15중량부가 도제의 인화성 및 휘기악화 방지의 점으로부터 바람직하고, 더욱 바람직하게는 3~10중량부이다.

또한, 수분산성 폴리에스테르 우레탄 수지에 가교 구조를 도입하고, 피복층과 기재의 접착성을 높이는 것이 바람직하다. 이와 같은 도액(塗液)을 얻는 수단으로서는 일본특허공개 소63-15816호 공보, 일본특허공개 소63-25665호 공보, 일본특허공개 평5-152159호 공보의 방법이 열거된다. 가교성 성분으로서, 미소시아네이트계 화합물, 에폭시계 화합물, 아민계 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 가교제를 첨가하는 것이 열거된다. 이들 가교제는 상술의 폴리에스테르 우레탄 수지와 가교하고, 기층과 금속층착의 접착성을 높이는 것이다.

가교제로서 사용하는 미소시아네이트계 화합물로서는 예컨대, 상기한 올릴렌디아소시아네이트, 크실렌디아소시아네이트, 나프탈렌디아소시아네이트, 헥사메틸렌디아소시아네이트, 이소포론디아소시아네이트 등이 예시되지만, 이들에 한정되지 않는다.

또, 가교제로서 사용하는 에폭시계 화합물로서는 예컨대, 비스페놀A의 디글리시딜에테르 및 그 올리고머, 수산화비스페놀A의 디글리시딜에테르 및 그 올리고머, 오르토프탈산디글리시딜에테르, 이소프탈산디글리시딜에테르, 테레프탈산디글리시딜에테르, 아디핀산디글리시딜에테르 등이 예시되지만, 이들에 한정되지 않는다.

가교제로서는 사용하는 아민계 화합물로서는 예컨대, 벨라민, 요소, 벤조구아니민 등의 아민 화합물 및, 상기 아미노화합물에 포름알데이드나 탄소수가 1~6의 알콜을 부가축합시킨 아미노수지, 헥사메틸렌디아민, 트리에탄올아민 등이 예시되지만, 이들에 한정되지 않는다.

석출위성성 및 기재의 접착성의 점으로부터, 상기 피복층에는 아민계 화합물을 첨가하는 것이 바람직하다. 가교제로서 사용하는 아민계 화합물의 구체예로서는 다이니폰 잉크 가가쿠 고교 가부시끼가이샤 제재 '벳카민'(타입명: APH 등)등이 열거된다.

미소시아네이트계 화합물, 에폭시계 화합물, 아민계 화합물로부터 선택되는 가교제의 첨가량은 상기 수용성 폴리에스테르 우레탄계 수지와 수용성 유기용제의 혼합용제 100중량부에 대해 1~15중량부가 내약용성 향상 및 내수성 악화방지의 점에서 바람직하고, 더욱 바람직하게는 3~10중량부이다. 가교제의 첨가량이 1중량부 미만이면, 접착성의 개선효과가 얻어지지 않는 경우가 있고, 또 15중량부를 넘으면, 미반응으로 잔존하는 가교제로 인한다고 추정되는 피복층과 기층의 접착성의 저하가 보이는 경우가 있다.

또, 상기 금속층용 필름을 제작하는 시간내로, 상술의 피복층 조성이 완전하게 가교하여 경화하기 때문에, 피복층에는 소량의 가교촉진제를 첨가하여도 좋다.

피복층에 첨가하는 가교촉진제로서는 가교촉진효과가 크게 되므로, 수용성의 산성화합물이 바람직하다. 가교촉진제로서는 예컨대, 테레프탈산, 이소프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 아디핀산, 트리메틸아디핀산, 세바신산, 마론산, 디메틸마론산, 숙신산, 글루타르산, 솔존산, 피마린산, 2,2-디메틸글루타르산, 아젤라민산, 프마르산, 말레인산, 이타콘산, 1,3-시클로헥산디카르복실산, 1,2-시클로헥산디카르복실산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 1,4-나프탈산, 디페닌산, 4,4'-옥시안식향산, 2,5-나프탈렌디카르복실산 등을 사용할 수 있다.

이들의 가교촉진제의 구체예로서는 다이니폰 잉크 가가쿠 고교 가부시끼가이샤 제재 '카탈리스트'(타입명: PTS 등)등이 열거된다.

또, 상기 피복층에는 불활성 입자를 첨가하여도 좋고, 불활성 입자로서는 시리카, 알루미나, 탄산칼슘,

황산바륨, 산화마그네슘, 산화아연, 산화티탄 등의 무기입자, 및, 예컨대, 가교폴리에틸렌 입자, 가교아크릴 입자, 가교실리콘 입자 등의 유기고분자 입자가 첨가된다. 또, 활활성 입자 이외에도 왁스계의 활제, 및 이들의 혼합물 등을 첨가하여도 좋다.

상기 피복층은 기층의 적어도 한쪽면에 0.05~2 μ m의 두께로 형성되는 것이 바람직하다. 상기 피복층이 0.05 μ m 보다 얇으면, 기층과의 접착성이 악화하여 얇은 막층만이 탈락하고, 금속증착 후의 가스배리어 성능이 악화하는 일이 있다. 상기 피복층이 2 μ m 보다 두꺼우면, 피복층의 경화에 시간을 요하고, 상술의 가교 반응이 미완전으로 가스배리어 성능이 악화할 경우가 있고, 또 상기 피복층을 필름제작 공정 중에서 상기 기층 상에 형성한 경우, 필름 부스러기의 기층으로의 회수성이 악화하고, 피복층 수지를 중점으로 한 내부 보이드가 다수일 수 있어서, 기계성능이 저하할 경우가 있다.

또, 피복층과 기층의 접착강도는 0.6N/cm 이상이 바람직하다. 피복층과 기판의 접착강도가 0.6N/cm미만이면, 가공의 공정에서 피복층이 떨어지기 쉬워서, 사용 상의 제한이 크게 될 경우가 있다. 피복층과 기층의 접착강도는 바람직하게는 0.8N/cm 이상이고, 보다 바람직하게는 1.0N/cm 이상이다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름의 적어도 한쪽면에 피복층을 형성하고, 금속증착용 필름으로서 사용하는 경우, 본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름의 중심선 평균 조도(Ra)는 취급성, 활성, 불로킹 방지성의 관점으로부터 0.01~0.5 μ m가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.02~0.2 μ m이다. 중심선 평균 조도(Ra)가 0.02 μ m 미만이면, 필름의 활성이 악화하고, 취급성이 저하하는 경우가 있고, 중심선 평균 조도(Ra)가 0.2 μ m를 넘으면, 피복층, 금속증착층을 순차형성한 금속 증착 필름으로 하였을 때에 알루미늄에 편광 등이 발생하고, 가스배리어성이 악화하는 경우가 있다.

또, 본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름의 적어도 한쪽면에 피복층을 형성하고, 금속증착용 필름으로서 사용하는 경우, 본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름의 표면광택은, 증착 후의 금속 광택의 여미(露美)성을 위해, 135% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 138% 이상이다.

또, 본 발명에 있어서, 피복층을 형성하는 수단으로서 리버스롤코터, 그라비어코터, 로드코터, 에어덕터코터 또는 이들 이외의 도포장치를 사용하여 폴리프로필렌 필름 제조공정 외에서 피복액을 도포하는 방법이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 필름제조 공정내에서 도포하는 방법으로서, 폴리프로필렌 미연신 필름에 피복액을 도포하고, 순차이축연신 하는 방법, 일축연신된 폴리프로필렌 필름에 도포하고, 앞의 일축연신 방향과 직각의 방향으로 더 연신하는 방법 등이 있다. 이 중, 일축연신된 폴리프로필렌 필름에 도포하고, 앞의 일축연신 방향과 직각의 방향으로 더 연신하는 방법이 피복층의 두께를 균일하게 하고, 또한, 생산성이 향상하는 점에서 가장 바람직하다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 금속증착용 필름으로서 사용하는 경우에는, 기층의 폴리프로필렌에서는 지방산아미드 등의 유기 활제는 첨가하지 않는 쪽이 피복층 및 금속 증착층의 접착성을 위해 바람직하다. 그러나, 활성을 부여하고, 작업성이나 권취성을 향상시키기 위해서, 유기 가교성 입자나 무기입자를 소량 첨가하는 것은 허용된다. 기층의 폴리프로필렌에 소량 첨가되는 유기 가교성 입자로서는 가교실리콘 입자, 가교폴리에틸렌메타크릴레이트 입자, 가교폴리스티렌 입자 등이 첨가되고, 무기 입자로서는 제올라이트나 탄산칼슘, 산화규소, 규소알루미늄 등을 예시할 수 있다. 이들 입자의 평균 입경은 본 발명의 필름의 투명성을 크게 악화하지 않게 함성을 부여하는 것이므로, 0.5~5 μ m가 바람직하다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름에는, 상기 구성의 금속증착 필름으로서 사용하는 경우를 제외하고, 필름의 대전에 의한 정전기 장해 방지를 위해, 대전방지제가 바람직하게 첨가된다. 본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 함유되는 대전방지제는 특히 한정되지는 않으나, 예컨대, 베타인 유도체의 에틸렌옥사이드 부가물, 제4급 아민계 화합물, 알킬디에탄올아민 지방산 에스테르, 글리세린 지방산에스테르, 스테아릴산글리세리드 등 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.

또, 본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름에서는 상기 구성의 금속증착 필름으로서 사용하는 경우를 제외하고, 활제를 첨가하는 것이 바람직하고, 상기 대전방지제와 병용하는 것이 보다 바람직하다. 이것은 JIS용어로 표현되는 열가소성 수지의 가열성형 시의 유동성, 미형성을 좋게 하기 위해 첨가되는 것이고, 가공기계와 필름표면, 또는 필름 피리의 사이 마찰력을 조절하기 위해 첨가된다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 첨가되는 활제는 특히 한정되지 않으나, 예컨대, 스테아릴산아민, 엘신산아미드, 메루카산아미드, 올레인산아미드 등의 아민계 화합물 등, 또는 이들의 혼합물이 첨가된다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 첨가되는 대전방지제의 첨가량은 사용하는 폴리프로필렌 수지 100중량부에 대하여, 0.3중량부 이상 첨가되고 있는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.4~1.5중량부의 범위이다. 또, 대전방지제와 활제의 합계 첨가량은 0.5~2.0 중량부가 대전방지성과 활성의 점에서 보다 바람직하다.

또, 본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름에는 활성 부여를 위해 무기입자 및/또는 가교 유기입자가 바람직하게 첨가혼합된다.

본 발명에서, 무기입자란, 금속화합물의 무기입자를 나타내고, 특히 한정되지는 않지만, 예컨대, 제올라이트, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 알루미늄, 실리카, 규산알루미늄, 카올린, 카올리나이트, 탈크, 클레이, 규조토, 몬모리론나이트, 산화티탄 등의 입자, 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.

또, 본 발명에서, 가교 유기입자는 가교제를 사용하여 고분자 화합물을 가교한 입자이다. 본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 첨가되는 가교 유기입자는 특히 한정되지 않으나, 예컨대, 폴리메톡시실란계 화합물의 가교입자, 폴리스티렌계 화합물의 가교

입자, 마크로계 화합물의 가교입자, 폴리우레탄계 화합물의 가교입자, 폴리에스테르계 화합물의 가교입자, 불소계 화합물의 가교입자, 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.

또, 무기입자 및 가교 유기입자의 평균입경은 0.5~6 μm 의 범위가 바람직하다. 평균입경이 0.5 μm 미만에서는 활성이 약화되는 일이 있고, 6 μm 를 넘으면, 입자의 탈락이나 필름끼리를 마찰하였을 때, 필름 표면에 손상이 쉽게 되는 일이 있다.

무기입자 및/또는 가교 유기입자의 첨가량은 0.02중량%~0.5중량%의 범위인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.05중량%~0.2중량%의 범위로 하는 것이, 내발로킹방지성, 윤활성 및 투영성의 점에서 바람직하다.

또, 본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 이속연신 폴리프로필렌 필름에는 필요에 따라서, 상기 이외의 조색제, 열안정제, 산화방지제 등을 첨가시켜도 좋다.

예컨대, 조색제로서는 소르비톨계, 유기인산에스테르금속염계, 유기카르복실산금속염계, 로진계, 조색제 등을 0.5중량% 이하, 열안정제로서는 2,6-디-제3-부틸-4-메틸페놀(BHT) 등을 0.5중량% 이하, 산화방지제로서는 테트라키스-(메틸렌-(3,5-디-제3-부틸-4-하이드록시-하이드로신나메이트))부탄(Irganox1010) 등을 0.5중량% 이하의 범위로 첨가하여도 좋다.

다음에, 본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 이속연신 폴리프로필렌 필름의 적어도 한쪽면에는 상기한 이외의 목적에 있어서도, 첨가제 블리드아웃, 비산억제, 증착막접착용이, 인쇄용이성, 열밀봉성 부여, 프린트 라미네이트성 부여, 광택부여, 헤이즈저감(투명성 부여), 미형성부여, 합성 부여 등의 여러가지의 목적에 따라서, 공지의 폴리올레핀 수지를 적용하는 것이 바람직하다.

이 때, 적용 두께는 0.25 μm 이상이고, 또한, 필름의 전체 두께의 1/20이하인 것이 바람직하다. 적용 두께가 0.25 μm 미만이면, 막절단 등에 의해 균일한 적용이 곤란하게 되고, 전체 두께의 1/2를 넘으면, 기계성능에 미치지 못하는 표층의 영향이 크게 되고, 응용의 저하를 일으키고, 필름의 항장력성도 더 저해된다. 또, 이 때 적용되는 표층 수지는 반드시 본 발명의 범위를 만족시킬 필요는 없고, 적용 방법은 공압함, 인라인 오프라인 압출라미네이트, 인라인 오프라인 코팅 등이 열거되지만 이들 중 어느 하나에 한정되는 것은 아니고, 수시 가장 좋은 방법을 선택하면 좋다.

본 발명의 이속연신 폴리프로필렌 필름의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 적어도 한면의 필름 표면에 코로나 방전처리를 실시하고, 필름 표면의 젖음장력(wetting tension)을 35mN/m 이상으로 하는 것은 인쇄성, 접착성, 대전방지성 및 합제의 블리드 아웃성을 향상시키기 위해 바람직하게 사용할 수 있다. 코로나 방전처리 시의 분위기 가스로서는 공기, 산소, 질소, 탄산가스, 또는 질소/탄산가스의 혼합계 등이 바람직하고, 경제성의 관점에서는 공기 중에서 코로나 방전처리하는 것이 특히 바람직하다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 이속연신 폴리프로필렌 필름의 25℃에서의 길이방향의 영률(Y(MD))은 2.56Pa 이상인 것이 바람직하다. 25℃에서의 Y(MD)가 2.56Pa 미만이면, 길이방향에 비교하여 폭방향의 강성이 낮게되어, 강성이 언밸라스가 된다. 이 때문에, 필름의 탄력이 불충분으로 되는 경우가 있고, 인쇄 시에는 피치 어긋남, 라미네이트 시에는 필름의 신장, 코팅·층착 등을 실시한 필름으로한 경우에는 막균열이 발생하는 등, 필름의 항장력성이 부족할 경우가 있다. 25℃에서의 길이방향의 영률(Y(MD))은 용융상태에서 냉각고화하여 미연신 시트를 얻을 때의 냉각 드롭 온도, 종연신 조건(온도, 배율 등), 사용하는 폴리프로필렌의 결정성($m\%$, $m\%$, II 등에 대응), 연신 등에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제의 혼합량 등에 의해 제어할 수 있고, 본 발명의 특성을 손상시키지 않는 범위로 적당최적인 제막조건·원료를 선정하면 좋다. 25℃에서의 길이방향의 영률(Y(MD))은 보다 바람직하게는 2.76Pa 이상, 더욱 바람직하게는 3.06Pa 이상, 가장 바람직하게는 3.26Pa 이상이다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 이속연신 폴리프로필렌 필름의 80℃에서의 길이방향의 영률(Y(MD))은 0.46Pa 이상인 것이 바람직하다. 80℃에서의 길이방향의 영률(Y(MD))이 0.46Pa 미만이면, 필름 가공시에 항장력성이 불충분으로 되는 일이 있다. 80℃에서의 길이방향의 영률(Y(MD))은 용융상태에서 냉각고화하여 미연신 시트를 얻을 때의 냉각 드롭 온도, 종연신 조건(온도, 배율 등), 사용하는 폴리프로필렌의 결정성($m\%$, $m\%$, II 등에 대응), 연신 등에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제의 혼합량 등에 의해 제어할 수 있고, 본 발명의 특성을 손상시키지 않는 범위로 적당최적인 제막조건·원료를 선정하면 좋다. 80℃에서의 길이방향의 영률(Y(MD))은 보다 바람직하게는 0.56Pa 이상, 더욱 바람직하게는 0.66Pa 이상이다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 이속연신 폴리프로필렌 필름은 길이방향의 영률(Y(MD))과 폭방향의 영률(Y(TD))에 의해 나타내지는 $m\%$

$$m = Y(MD) / (Y(MD) + Y(TD))$$

이 25℃에 있어서, 0.4~0.7의 범위에 있는 것이 바람직하다. 여기서, $m\%$ 은 길이방향과 폭방향의 영률의 합에 차지하는 길이방향의 영률의 비율이다. 따라서, $m\%$ 이 0.5의 필름은 길이방향에 비교하여 폭방향의 강성이 높고, $m\%$ 이 0.5의 필름은 길이방향과 폭방향의 강성이 실질적으로 발란스하고 있고, $m\%$ 이 0.5의 필름은 폭방향에 비교하여 길이방향의 강성이 높다. $m\%$ 이 0.4~0.7인 것에 의해, 강성이 발란스한 대단히 탄력이 강한 필름으로 할 수 있다. 25℃에서의 $m\%$ 이 0.4 미만이면, 폭방향에 비교하여 길이방향의 강성이 떨어지고, 강성이 언밸라스가 되기 때문에, 필름 가공시의 항장력성이 불충분하거나, 필름의 탄력이 불충분으로 되는 경우가 있으므로 바람직하지 않다. $m\%$ 이 0.7을 넘으면, 길이방향에 비교하여 폭방향의 강성이 현저하게 저하하여 필름의 탄력이 불충분으로 되는 경우가 있으므로 바람직하지 않다.

25℃에 있어서의 $m\%$ 은 제막조건(용융상태로부터 냉각고화하여 미연신 시트를 얻을 때의 냉각 드롭 온도, 종·횡연신 온도, 배율, 종·횡연신 후의 필름의 이완 등), 사용하는 폴리프로필렌의 결정성($m\%$, $m\%$, II에 대응), 연신 등에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제의 혼합량 등에 의해 제어할 수 있고, 본 발명의 특성을 손상시키지 않는 범위로 적당 최적인 제막조건·원료를 선정하면 좋다. 25℃에 있어서의 $m\%$ 은 바람직하게는 0.42~0.68, 더욱 바람직하게는 0.44~0.65, 가장 바람직하게는 0.46~0.62의 범위의 것

이다. 또 80℃에 있어서도, 동일하게, η 값이 0.4~0.7의 범위를 만족시키는 것이 바람직하다.

또, 본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름의 25℃에서의 길이방향의 F2값은 40MPa 이상인 것이 바람직하다. 여기서, 길이방향의 F2값이란, 길이방향 : 15cm, 폭방향 : 1cm의 사이즈로 절단한 시료를 원래 길이 50mm, 인장속도 300mm/분으로 신장시킬 때의 신도 2%일 때, 시료에 있어서 응력이다. 25℃에서의 길이방향의 F2값이 40MPa 미만이면 인쇄 시에서는 피치 어긋남, 라미네이트 시에는 필름의 신장, 코팅, 증착 등을 실시한 필름으로 한 경우에는 막균열을 발생시키는 등, 필름의 항장력성이 부족할 경우가 있다. 25℃에서의 길이방향의 F2값은 보다 바람직하게는 45MPa 이상이다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름의 25℃에서의 길이방향의 F5값은 50MPa 이상인 것이 바람직하다. 여기서, 길이방향의 F5값이란, 길이방향 : 15cm, 폭방향 : 1cm의 사이즈로 절단한 시료를 원래 길이 50mm, 인장속도 300mm/분으로 신장시킬 때의 신도 5%일 때, 시료에 있어서 응력이다. 25℃에서의 길이방향의 F5값이 50MPa 미만이면 인쇄 등에서는 피치 어긋남, 라미네이트 시에는 필름의 신장, 코팅, 증착 등을 실시한 필름으로 한 경우에는 막균열을 발생시키는 등, 필름의 항장력성이 부족할 경우가 있다. 25℃에서의 길이방향의 F5값은 보다 바람직하게는 55MPa 이상이다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름의 120℃에서의 길이방향의 열수축율은 5% 이상인 것이 바람직하다. 120℃에서의 길이방향의 열수축율이 5%를 넘으면, 인쇄, 라미네이트, 코팅, 증착 등의 가공 시에 온도를 부가하였을 때의 필름의 수축이 크게 되고, 막 손상이나, 피치어긋남, 주름이 들어감 등의 공정 불량률을 투기하는 일이 있다. 120℃에서의 길이방향의 열수축율은 용융상태에서 냉각고화하여, 미연신 시트를 얻을 때의 냉각 드롭 온도, 종연신조건(연신온도, 배율, 종연신 후의 필름이 이완 등), 사용하는 폴리프로필렌의 결정성(α 형, β 형 등)에 대응), 연신 등에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제의 혼합량 등에 의해 제어할 수 있고, 본 발명의 특성을 손상시키지 않는 범위로 적당치적인 종연신 조건, 원료를 선정하면 좋다. 보다 바람직하게는 120℃에서의 길이방향의 열수축율은 4% 이하이다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름의 120℃에서의 길이방향과 폭방향의 열수축율의 합은 바람직하게는 8% 이상, 보다 바람직하게는 6%이다. 120℃에서의 길이방향과 폭방향의 열수축율이 8%를 넘으면, 인쇄, 라미네이트, 코팅, 증착 등의 가공 시에 온도를 부가하였을 때의 필름의 수축이 크게 되고, 막 손상이나, 피치어긋남, 주름이 들어감 등의 공정 불량률 투기하는 일이 있다. 120℃에서의 길이방향과 폭방향의 열수축율의 합은 제막조건(용융상태에서 냉각고화하여, 미연신 시트를 얻을 때의 냉각 드롭 온도, 종·횡연신온도, 배율, 종·횡연신 후의 필름이 이완 등), 사용하는 폴리프로필렌의 결정성(α 형, β 형 등)에 대응), 연신 등에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제의 혼합량 등에 의해 제어할 수 있고, 본 발명의 특성을 손상시키지 않는 범위로 적당치적인 제막조건, 원료를 선정하면 좋다. 보다 바람직하게는 120℃에서의 길이방향과 폭방향의 열수축율의 합은 6% 이하이다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름의 수증기 투과율은 $1.5g/m^2/d/0.1mm$ 이하인 것이 바람직하다. 수증기 투과율이 $1.5g/m^2/d/0.1mm$ 를 넘으면, 예컨대, 본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 내용물을 외기와 차단하는 포장체로서 사용하였을 때의 방습성이 떨어지는 경우가 있다. 수증기 투과율은 제막조건(용융상태에서 냉각고화하여 미연신 시트를 얻을 때의 냉각 드롭 온도, 종·횡 연신온도, 배율 등), 사용하는 폴리프로필렌의 결정성(α 형, β 형 등)에 대응), 연신 등에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제의 혼합량 등에 의해 제어할 수 있고, 본 발명의 특성을 손상시키지 않는 범위에서 적당치적인 제막조건, 원료를 선정하면 좋다. 보다 바람직하게는 $1.2g/m^2/d/0.1mm$ 이하이다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 이축연신 폴리프로필렌은 일면이 길이방향으로 평행한 사방이 $1\mu m$ 인 필름 표면에 있어서, 폭방향에 평행한 2변을 통과하는 폭 40nm 이상의 종파 이브릴이 존재하는 것이 바람직하다.

종파이브릴이란, 원자간력 현미경(AFM)에 의한 필름의 표면관찰에 있어서 관찰되는 길이방향에 배향된 파 이브릴을 말한다. 종파이브릴은 어느 정도 물결치거나, 갈라진 것과 같은 형상인 것도 포함한다. 또, 관찰하는 부분에 의해서는 파이브릴이 길이방향에서 어느 정도 기울어진 것과 같은 형태를 취하지만, 파이브릴이 길이방향에 대하여 $\pm 45^\circ$ 이내에서 폭방향에 비교하여 길이방향에 우선적으로 배향하고 있는 것도 포함한다.

본 발명에서는 일면이 길이방향에 평행한 사방이 $1\mu m$ 의 시야에서 장소를 변경하여, 원자간력 현미경(AFM)을 사용하여 5회 관찰을 수행하였을 때, 얻어진 화상 전체에 폭방향으로 평행한 2변을 통과하는 폭 40nm 이상의 종파이브릴이 1개 이상 관찰 할 수 있는 필름을 종파이브릴이 존재하는 필름이라 정의한다. 이 때, 종파이브릴은 필름의 양면에 관해서 관찰되는 것이 바람직하지만, 어느 하나의 한 쪽의 면에 관해서 관찰되면 좋다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태에서는 상기와 같은 종파이브릴을 도입하는 것에 의해, 필름의 길이방향에 응력이 부가되었을 때, 응력에 대하여, 종파이브릴이 변형되기 어렵기 때문에, 필름의 길이방향의 강성을 대단히 높게 할 수 있다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름이 갖는 종파이브릴은 일면이 길이방향에 평행한 사방이 $1\mu m$ 인 필름표면에 있어서, 폭방향에 평행한 2변을 통과한다. 바람직하게는 일면이 길이방향에 평행한 사방이 $5\mu m$ 인 필름 표면에 있어서, 보다 바람직하게는 일면이 길이방향에 평행한 사방이 $10\mu m$ 인 필름표면에 있어서, 폭방향에 평행한 2변을 통과하는 것이 바람직하다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름이 갖는 종

파이브틸은 일변이 길이방향에 평행한 사방이 1 μ m인 필름표면에 있어서, 1개 이상 존재하면, 필름의 길이 방향의 영률을 높게 하여, 항장력성을 부여할 수 있으나, 바람직하게는 2개 이상, 보다 바람직하게는 3개 이상, 10개 이하이다. 여기서, 갈라진 종파이브틸은 전체 1개라 계속한다. 1변이 길이방향에 평행한 사방이 1 μ m인 필름 표면에 있어서, 폭방향에 평행한 2변을 통과하는 종파이브틸이 1개 이상 존재하지 않는 경우, 파이브틸 구조가 길이방향으로 변형되기 쉽고, 결과로서, 필름의 길이방향의 강성이 저하하기 때문에, 필름의 항장력성이 부족한 일이 있다.

상기와 같은 종파이브틸이 많을수록, 필름의 길이방향의 영률은 높게 되는 경향이 있으나, 너무 지나치게 많으면, 표면헤이즈가 높게 되는 일이 있다. 보다 바람직한 형태는 본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 연속선 폴리프로필렌 필름이 갖는 종파이브틸은 일변이 길이방향에 평행한 사방이 5 μ m인 파이브틸 표면에 있어서, 1개 이상 존재하면 좋으나, 보다 바람직하게는 2개 이상, 더욱 보다 바람직하게는 3개 이상 10개 이하이다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 연속선 폴리프로필렌 필름의 더욱 바람직한 형태는, 종파이브틸은 일변이 길이방향에 평행한 사방이 10 μ m인 필름 표면에 있어서, 1개 이상 존재하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2개 이상, 더욱 보다 바람직하게는 3개 이상 10개 이하이다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 연속선 폴리프로필렌 필름 갖는 종파이브틸의 형태는 일변이 길이방향으로 평행한 사방이 1 μ m인 필름 표면에 있어서, 1개 이상 존재하는 것이 바람직하고, 상기한 바람직한 범위에 있으면, 충분한 종파이브틸이 존재하므로, 파이브틸 구조가 변형되기 어렵고, 충분한 항장력성을 갖고, 표면광택이나 가스배리어성이 우수한 필름으로 할 수 있다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 연속선 폴리프로필렌 필름이 갖는 종파이브틸의 폭은 필름의 길이방향의 영률을 높게 하여, 항장력성을 부여한다고 하는 관점에서, 40nm이상인 것이 바람직하다. 여기서, 종파이브틸의 폭이란, 원자간력 현미경(AFM)에 의해 관찰된 화상에 있어서, 폭 방향에 평행한 2변의 사이에 폭방향으로 평행한 직선을 화상이 4분할되도록 등간격으로 3개 긋고, 이들 3개의 직선에 따라서 계속되는 종파이브틸의 폭의 평균값이다. 또, 갈라진 종파이브틸의 폭은 갈라지지 않는 부분의 폭은 그대로, 갈라지고 있는 부분의 폭은 폭방향에 평행한 직선에 따라서, 전체의 갈라진 부분의 폭을 합계하여 계속하면 좋다. 종파이브틸의 폭이 40nm미만이면, 필름의 길이방향으로 영력이 부가된 경우, 종파이브틸이 변형되기 쉽기 때문에, 길이방향의 영률이 불충분으로 되고, 항장력성이 부족한 일이 있다. 종파이브틸의 폭이 클수록, 필름의 길이방향의 영률은 높게 되는 경향이 있으나, 너무 지나치게 크면 표면헤이즈가 높게 되는 일이 있다. 본 발명의 연속선 폴리프로필렌 필름이 갖는 종파이브틸의 폭은 바람직하게는 50nm 이상, 500nm 이하, 보다 바람직하게는 55nm 이상, 200nm 이하, 가장 바람직하게는 60nm 이상, 200nm이하이다. 본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 연속선 폴리프로필렌 필름이 갖는 종파이브틸의 폭이 40nm이상이면, 충분한 항장력성을 갖고, 표면헤이즈나, 가스배리어성이 우수한 필름을 얻을 수 있다.

본 발명의 연속선 폴리프로필렌 필름의 파이브틸 구조는 상기한 종파이브틸로부터 폭 20nm 전후의 가는 강삭상의 파이브틸이 성장하고 있는 것이 바람직하고, 이와 같은 형태를 취하는 것으로 대단히 탄력이 있는 필름으로 할 수 있다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 연속선 폴리프로필렌 필름의 제조에는 공지의 방법을 사용할 수 있다. 예컨대, 상기 식(1)

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.82 \quad (1)$$

를 만족시키는 폴리프로필렌을 함유하는 폴리프로필렌 또는 상기 식(2)

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.52 \quad (2)$$

를 만족시키는 폴리프로필렌, 또는 상기 트루트비가 300이상의 폴리프로필렌을 함유하는 폴리프로필렌 또는 상기 트루트비가 160이상의 폴리프로필렌에 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 석유수지 및/또는 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 테르펜 수지의 1중 이상을 혼합한 수지를 압출기에 공급하여 200~290°C의 온도에서 용융시키고, 여과필터를 지난 후, 슬릿 형상 구멍으로부터 압출하고, 냉각용 드럼에 감아서, 시트 형상으로 냉각 고화시켜서 미연선 필름으로 한다. 냉각용 드럼의 온도는 20~100°C로 하고, 필름을 일정한 정도로 결정화시키는 것이 이속연선 후의 필름의 종파이브틸을 크게, 많게 하는 상으로 바람직하다.

다음에, 얻어진 미연선 필름을 공지의 종-횡 순차 이속연선법을 사용하여 이속연선한다. 길이방향으로 고도로 강력화된 이속연선 폴리프로필렌 필름을 제조하는 중요한 포인트로서, 종방향(=길이방향)의 연신배율이 열거된다. 통상의 종-횡 순차 이속연선 폴리프로필렌 필름을 제막할 때의 종방향의 실효 연신배율은 4.5~5.5배의 범위이고, 6배를 초과하면 안정한 제막이 곤란하고, 횡연선으로 필름이 찢어져 버리는 데 대하여, 본 발명의 이속연선 폴리프로필렌 필름에서는 종방향의 실효 연신배율을 6배 이상으로 하는 것이 바람직하다. 종방향의 실효 연신배율이 6배 미만이면, 충분한 종파이브틸이 얻어지지 않고, 필름의 길이 방향의 강성이 부족할 경우가 있고, 박막화를 수행하였을 때의 필름의 탄력이 불충분으로 되는 일이 있다. 종방향의 실효 연신배율은 보다 바람직하게는 7배 이상, 더욱 바람직하게는 8배 이상이다. 이때, 종연선을 적어도 2단계 이상으로 나누어 수행하는 것은 길이방향의 강력화, 종파이브틸의 도입의 관점에서 바람직한 일이다. 종연선 온도는 안정 제막성과 길이방향의 강력화, 종파이브틸의 도입 등의 관점에서 적당한 최적한 온도조건을 선정하면 좋고, 120~150°C에 있는 것이 바람직하다. 또, 종연선 후의 냉각 과정에 있어서, 필름의 두께 불균일이 악화하지 않는 정도로 종방향으로 이완을 부여하는 것은 길이방향의 치수 안정성의 관점으로부터 바람직하다.

종방향의 실효 연신배율은 10배 이하인 것이 바람직하다. 종방향의 실효 연신배율이 10배를 넘으면, 얻어지는 필름의 길이방향의 강성이 부족하거나, 종파이브틸이 적게되거나, 제막이 불안정하게 되는 경우가 있다. 횡연선 온도는 안정 제막, 두께불균일, 길이방향의 강력화, 종파이브틸의 도입 등의 관점에서 적당한 최적한 온도 조건을 선정하면 좋고, 150~180°C인 것이 바람직하다.

폭발향으로 연신 한 후, 폭발향으로 1% 이상의 미원을 더 부여하면서, 150~180℃에서 열고정하고, 냉각하여 권취하는 것으로, 본 발명의 이속연신 폴리프로필렌 필름이 얻어진다.

또한, 본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 이속연신 폴리프로필렌 필름을 금속 증착용 필름으로 할 때, 제조방법의 일예에 관해서 설명하지만, 본 발명은 하기 제조방법에 의해 한정되는 것은 아니다.

예컨대, 상기 식(1)

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.82 \quad (1)$$

를 만족시키는 폴리프로필렌을 함유하는 폴리프로필렌, 또는 상기 식(2)

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.52 \quad (2)$$

를 만족시키는 폴리프로필렌을 함유하는 프로필렌에, 또는 상기 트루튼비가 300이상의 폴리프로필렌을 함유하는 폴리프로필렌 또는 상기 트루튼비가 160이상의 폴리프로필렌에 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 석유수지 및/또는 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 테르펜수지의 1중 이상을 혼합한 수지 및/또는 제3의 층의 수지를 준비하고, 이것을 각각의 압출기에 공급하여 200~290℃의 온도에서 용융시키고, 여과필터를 통과시킨 후, 단관(短管) 또는 구공 내로 합류 시켜서, 목적으로 하는 각각의 적층 두께로 슬릿형상 구공으로부터 압출하며, 냉각을 드럼에 감아서, 시트 형상으로 냉각 고화시켜 미연신 필름으로 한다. 냉각을 드럼의 온도는 20~100℃로 하고, 필름을 압착한 정도로 열경화 시키는 것이 이속연신 후의 필름의 종파이브를 크게, 많게 하는 상으로 바람직하다.

이 미연신 적층 필름을 120~150℃의 온도에서 가열하고, 길이방향으로 6배 이상으로 연신하고, 이어서 텐터식 연신기에 도입하여 150~180℃에서 폭발향으로 10배 이하로 연신한 후, 150~180℃에서 이완 열처리하고, 냉각한다. 또한, 필요에 따라서, 기층의 금속 증착층을 형성하는 면 및/또는 반대쪽의 제3의 면에 공기 또는 질소 또는 탄산가스와 질소의 혼합 분위기 중에서, 코로나 방전처리한다. 이 때, 제3층으로서 가열밀봉층을 적층한 경우에는 높은 접착강도를 얻기 위해서, 코로나 방전처리하지 않는 쪽이 바람직하다. 이어서, 상기 필름을 권취하고, 금속 증착용 이속연신 폴리프로필렌 필름으로 한다.

또, 가스 배리어 성능을 더 높인 필름으로 하는 경우에는 상기 미연신 적층 필름을 120~150℃의 온도에서 가열하고, 길이방향으로 6배 이상으로 연신한 후, 냉각하고, 알록 연신된 필름 기층 상에 상층의 피복층 도제를 코트(필요에 의해 기층 표면을 코로나 방전처리를 수행)하고, 이어서, 텐터식 연신기에 도입하여, 150~180℃에서 폭발향으로 10배 이하로 연신한 후, 150~180℃에서 이완 열처리하고, 냉각한다. 또한, 필요에 따라서, 기층의 피복층을 형성한 면 및/또는 반대쪽의 제3의 면에 공기 또는 질소 또는 탄산가스와 질소의 혼합 분위기 중에서, 코로나 방전처리한다. 이때, 제3층으로서 가열밀봉층을 적층한 경우에는 높은 접착 강도를 얻기 위해서, 코로나 방전처리하지 않는 쪽이 바람직하다. 이어서, 상기 필름을 권취하고, 금속증착용 이속연신 폴리프로필렌 필름으로 한다.

본 발명에 있어서, 얻어진 금속증착 이속연신 폴리프로필렌 필름을 40~60℃에서 에이징을 수행하는 것이, 피복층의 반응이 촉진하는 것에 의해, 기층과의 접착 강도가 향상하고, 또, 금속증착층과의 접착강도도 향상하고, 가스배리어 성능이 향상하기 때문에 바람직하다. 에이징을 수행하는 시간은 12시간 이상이 내약증상 향상의 효과의 점에서 바람직하고, 더욱 바람직하게는 24시간 이상이다.

다음에, 금속증착은 금속의 진공 증착에 의해서 수행하고, 증발원으로부터 금속을 증착시키고, 본 발명에 있어서 얻어진 금속증착 이속연신 폴리프로필렌 필름의 피복층면 상에 증착층을 형성한다.

이 증발원으로는 저항가열 방식의 보트형식이나, 복사 또는 고주파 가열에 의한 도가니형식이나, 전자 빔 가열에 의한 방식 등이 있으나, 특히 한정되지 않는다.

이 증착에 사용하는 금속으로서는 Al, Zn, Mg, Sn, Si 등의 금속이 바람직하지만, Ti, In, Cr, Ni, Cu, Pb, Fe 등도 사용할 수 있다. 이것의 금속은 그 순도가 99% 이상, 바람직하게는 99.5% 이상의 입상, 로드형상, 타펠렛형상, 와이어형상 또는 도가니의 형상으로 가공한 것이 바람직하다.

또, 이 증착금속의 중에서 특히, 금속증착층의 내구성, 생산성, 비용면에서, 알루미늄의 증착층을 적어도 한쪽면에 형성한 것이 바람직하다. 이 때, 알루미늄과 동등 또는 순차로, 예컨대, 니켈, 동, 금, 은, 크롬, 아연 등 이외의 금속 성분도 증착할 수 있다.

금속증착층의 두께는 10nm 이상인 것이 고도의 가스배리어 성능을 발현하기 위해 바람직하다. 더욱 바람직하게는 20nm 이상이다. 증착층의 상한은 특히 세우지 않으나, 경제성, 생산성의 점에서 50nm 미만인 보다 바람직하다.

금속증착층의 광택도는 600% 이상이 바람직하고, 700% 이상이 더욱 바람직하다.

또, 금속산화물의 증착층을 부설하며, 가스배리어성이 우수한 투명 가스배리어 필름으로서, 투명 포장용 필름 등에 바람직하게 사용된다. 여기서, 금속산화물의 증착막이란, 불완전 산화알루미늄, 불완전 산화규소 등의 금속산화물의 피막이고, 특히 불완전 산화알루미늄이 증착층의 내구성, 생산성, 비용면에서 바람직하다. 이들의 증착방법은 공지의 방법으로 수행할 수 있고, 예컨대, 불완전 산화알루미늄 막의 경우는 진공도 10⁻⁴ Torr 이하의 고도의 진공 장치내에서 필름을 주행시키고, 알루미늄 금속을 가열 용융하여 증발시키고, 증발부분에 소량의 산소가스를 공급하고, 알루미늄을 산화시키면서 필름표면에 응집되게시키고, 증착층을 부설한다. 금속산화물의 증착층의 두께는 10~50nm의 범위가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 10~30nm의 범위이다. 금속산화물의 증착층의 불완전도는 증착된 후에 산화가 진행하여, 금속산화물의 증착 필름의 광선투과율이 변화하고, 광선투과율은 바람직하게는 70~90%의 범위이다. 광선투과율이 70% 미만으로는 포장주머니로 한 경우에 내용물이 투시되기 어려우므로, 바람직하지 않다. 또, 광선 투과율이 90%를 넘는 경우는 포장주머니로 한 경우에 가스배리어 성능이 부족하기 쉽게 되므로 바람직하지 않다.

본 발명에 있어서 얻어진 금속증착 이속연신 폴리프로필렌 필름의 피복층과 금속증착층 및 금속산화물 중

착각의 접착강도는 0.6N/cm 이상이 바람직하고, 0.8N/cm 이상이 더욱 바람직하다. 접착강도가 상기 범위 미만이면, 증착된 필름을 용형상으로 필름 길이로 전취하고, 이차 가공시에 풀 때, 증착층이 뒤틀어가서, 가스베리어 성능이 악화하는 경우가 있다.

또, 본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 금속증착 및 금속산화물 증착을 부성한 필름의 가스베리어 성능은 수증기 투과율이 4g/m²/d 이하, 바람직하게는 1g/m²/d 이하이고, 산소 투과율이 200ml/m²/d/MPa 이하, 바람직하게는 100ml/m²/d/MPa인 것이 식품 포장주머니로서 사용한 경우에 바람직하다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태, 및 제4의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름은 종래의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 비교하여 치수안정성, 방습성 등의 중요 특성을 악화시키는 일이 없고, 길이방향의 강성이 높게 되고, 이것에 의해 필름의 취급성이 우수해질 뿐 만 아니라, 인쇄, 라미네이트, 코팅, 증착, 주머니 제작 등의 필름 가공시에, 가공 장력에 대한 우수한 항장력성을 나타내고, 막균이나 인쇄피치 어긋남 등의 베이스필름 기인의 트러블을 해소할 수 있다. 또, 종래의 폴리프로필렌 필름에 비교하여, 동일한 두께이더라도 길이방향의 강성이 높고, 항장력성이 우수한 것으로부터, 종래의 이축연신 폴리프로필렌 필름 보다 얇게 하여도 가공 특성을 유지할 수 있다. 이상의 것으로부터, 본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름은 포장용, 공업용 등으로 바람직하게 사용할 수 있다.

본 발명의 제5의 형태는 일변이 길이방향으로 평행한 사방이 1 μ m인 필름 표면에 있어서, 폭방향으로 평행한 2변을 통과하는 폭 40nm 이상의 종파이브릴이 존재하는 것을 특징으로 하는 이축연신 폴리프로필렌 필름이다.

종파이브릴이란, 원자간력 현미경(AFM)에 의한 필름의 표면관찰에 있어서 관찰되는 길이방향으로 배향된 파이브릴을 말한다. 종파이브릴은 어느 정도 불규칙하거나, 갈라진 것과 같은 형상인 것도 포함한다. 또, 관찰하는 부분에 의해서는 파이브릴이 길이방향으로부터 어느 정도 기울어진 것과 같은 형태를 취하지만, 파이브릴이 길이방향에 대하여 $\pm 45^\circ$ 이내로 폭방향에 비교하여 길이방향으로 우선적으로 배향하고 있는 것도 포함한다.

본 발명에서는 일변이 길이방향으로 평행한 사방이 1 μ m인 시야에서 장소를 변경하여, 원자간력 현미경(AFM)을 사용하여 5회 관찰을 수행하였을 때, 얻어진 화상 전체에 폭방향으로 평행한 2변을 통과하는 폭 40nm 이상의 종파이브릴을 1개 이상 관찰 할 수 있는 필름을, 종파이브릴이 존재하는 필름이라 정의한다. 이 때, 종파이브릴은 필름의 양면에 관해서 관찰되는 것이 바람직하지만, 어느 하나의 한 쪽의 면에 관해서 관찰되면 좋다.

본 발명의 제5의 형태에서는 상기와 같은 종파이브릴을 도입하는 것에 의해, 필름의 길이방향에 응력이 부가되었을 때, 응력에 대하여, 종파이브릴이 변형되기 어렵기 때문에, 필름의 길이방향의 강성을 대단히 높게 할 수 있다.

본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름이 갖는 종파이브릴은 일변이 길이방향으로 평행한 사방이 1 μ m인 필름표면에 있어서, 폭방향으로 평행한 2변을 통과한다. 바람직하게는 일변이 길이방향으로 평행한 사방이 5 μ m인 필름 표면에 있어서, 보다 바람직하게는 일변이 길이방향에 평행한 사방이 10 μ m인 필름표면에 있어서, 폭방향에 평행한 2변을 통과하는 것이 바람직하다.

본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름이 갖는 종파이브릴은 변이 길이방향으로 평행한 사방이 1 μ m인 필름표면에 있어서, 1개 이상 존재하면, 필름의 길이방향의 응력을 높게 하여 항장력성을 부여할 수 있으나, 바람직하게는 2개 이상, 보다 바람직하게는 3개 이상, 10개 이하이다. 여기서, 갈라진 종파이브릴은 전체 1개라 계속한다. 일변이 길이방향으로 평행한 사방이 1 μ m인 필름 표면에 있어서, 폭방향에 평행한 2변을 통과하는 종파이브릴이 1개 이상 존재하지 않는 경우, 파이브릴 구조가 길이방향으로 변형되기 쉽고, 결과로서, 필름의 길이방향의 강성이 저하하기 때문에, 필름의 항장력성이 부족할 경우가 있다.

상기와 같은 종파이브릴이 많을수록, 필름의 길이방향의 응력은 높게 되는 경향이 있으나, 너무 지나치게 많으면, 표면헤이즈가 높게 되는 일이 있다. 보다 바람직한 형태는 본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름이 갖는 종파이브릴은 일변이 길이방향으로 평행한 사방이 5 μ m인 필름 표면에 있어서, 1개 이상 존재하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2개 이상, 더욱 보다 바람직하게는 3개 이상 10개 이하이다.

본 발명의 제5의 형태의 더욱 바람직한 형태는, 종파이브릴은 일변이 길이방향으로 평행한 사방이 10 μ m인 필름 표면에 있어서, 바람직하게는 1개 이상 존재하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2개 이상, 더욱 보다 바람직하게는 3개 이상 10개 이하이다.

본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름이 갖는 종파이브릴의 형태는 일변이 길이방향으로 평행한 사방이 1 μ m인 필름 표면에 있어서, 1개 이상 존재하는 것이 바람직하고, 상기한 바람직한 범위에 있으면, 충분한 종파이브릴이 존재하므로, 파이브릴 구조가 변형되기 어렵고, 충분한 항장력성을 갖고, 표면광택이나 가스베리어성이 우수한 필름으로 된다.

본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름이 갖는 종파이브릴의 폭은 필름의 길이방향의 응력을 높게 하여, 항장력을 부여한다고 하는 관점에서, 40nm 이상이다. 여기서, 종파이브릴의 폭이란, 원자간력 현미경(AFM)에 의해 관찰된 화상에 있어서, 폭방향에 평행한 2변의 사이에 폭방향으로 평행한 직선을 화상이 4분할되도록 등간격으로 3개 긋고, 이들 3개의 직선에 따라서 계속되는 종파이브릴의 폭의 평균값이다. 또, 갈라진 종파이브릴의 폭은 갈라지지 않는 부분의 폭은 그대로, 갈라지고 있는 부분의 폭은 폭방향으로 평행한 직선에 따라서, 전체의 갈라진 부분의 폭을 합계하여 계속하면 좋다. 종파이브릴의 폭이 30nm 미만이면, 필름의 길이방향으로 응력이 부가된 경우, 종파이브릴이 변형되기 쉽기 때문에, 길이방향의 응력이 불충분이 되고, 항장력성이 부족할 경우가 있다. 종파이브릴은 폭이 클수록, 필름의 길이방향의 응력은 높게 되는 경향이 있으나, 너무 지나치게 크면 표면에 헤이즈가 높게 되는 일이 있다. 본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름이 갖는 종파이브릴의 폭은 바람직하게는 50nm 이상 500nm 이하, 보다 바람직하게는 55nm 이상 250nm 이하, 가장 바람직하게는 60nm 이상 200nm 이하의 범위의 것이

다. 본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름이 갖는 종파이브틸의 폭이 40nm이상이면, 충분한 항장력성을 갖고, 표면헤이즈나, 가스배리어성이 우수한 필름을 얻을 수 있다.

본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름의 파이브틸 구조는 상기한 종파이브틸로부터 폭 20nm 전 후의 가는 강육상의 파이브틸이 성장하고 있는 것이 바람직하고, 이와 같은 형태를 취하는 것의 대단히 단점이 있는 필름으로 할 수 있다.

본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름에는 종래에 비교하여 용융장력(MS)이 높고, 미론바 고융용 장력-폴리프로필렌(HMS-PP)이 함유되는 것이 바람직하다.

상기 HMS-PP는 230℃에서 측정하였을 때의 용융장력(MS)과 헬트플로우레이트 (HFR)가 하기 식

$$\log(MS) > -0.61 \log(HFR) + 0.82$$

를 만족시키는 것이 바람직하다.

여기서, 230℃에서 측정하였을 때의 용융장력(MS)이란, 동양정기제작 헬트텐션테스터를 사용하고, 폴리프로필렌을 230℃에서 가열하여, 용융폴리프로필렌을 압출속도 15mm/분으로 토출하여 스트랜드로 하고, 이 스트랜드를 6.5m/분의 속도로 거울 때의 장력을 측정하고, 용융장력(MS)으로 하였다, 단위는 cN이다.

또, 230℃에서 측정하였을 때의 헬트플로우레이트(HFR)란, JIS K6758에 따라서, 2.16kg의 하중 하에서 측정된 헬트플로우레이트(HFR)이고, 단위는 g/10분이다.

또, 상기 HMS-PP는 트루톤비가 30이상인 것이 바람직하다.

여기서, 트루톤비는 유압압력 손실법을 사용하고, Cogswell의 이론(Polymer Engineering Science, 12, 64(1972))에 따라서 측정을 수행하였다. 여기서, 말한 트루톤비란, 지수계수로 근사한 신장점도-신장 변형 속도 곡선, 전단점도-전단 변형 곡선으로부터 구한 230℃, 변형속도 60S에서의 신장점도와 전단점도의 비이다.

상기 HMS-PP의 트루톤비는 일반적으로는 높을수록 바람직하지만, 너무 지나치게 높으면, 제막성이 악화하거나, 표면헤이즈가 악화하는 경우가 있다. 상기 HMS-PP의 트루톤비는 보다 바람직하게는 35이상, 더욱 바람직하게는 40이상 100이하이다.

본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름은 상기와 같은 HMS-PP를 함유하는 것에 의해, 범용의 종-횡 순차 이축연신법에 있어서, 지금까지 곤란하였던 길이방향의 강성이 높은 이축연신 폴리프로필렌 필름을 제조할 수 있다. 즉, 상기, HMS-PP가 필연성 등의 종배향 결정의 폭방향으로의 재배열을 억제한다.

상기와 같은 HMS-PP를 얻는 데는, 고분자량 성분을 많이 함유하는 폴리프로필렌을 블렌드하는 방법, 분기 구조를 지닌 올리고머나 폴리머를 블렌드하는 방법, 일본특허공개 소62-121704호 공보에 기재되어 있는 바와 같이 폴리프로필렌 분자 중에 장쇄분기구조를 도입하는 방법, 또는 특허 제2869606호 공보에 기재되어 있는 바와 같이 장쇄분기를 도입하지 않고, 용융장력과 고유점도, 결정화온도와 융점이 각각 특성의 관계를 만족하고, 또한, 비등크릴렌 압출잔류물이 특성의 범위에 있는 적색상의 결정성 폴리프로필렌으로 하는 방법 등이 바람직하게 사용된다.

본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름에는, 상기 중 폴리프로필렌 분자 중에 장쇄분기를 도입하여 용융장력을 높인 HMS-PP를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 장쇄분기를 도입하여 용융장력을 높인 HMS-PP의 구체예로서는 Basell사 제작 HMS-PP(타입명 : PF-814 등), Borealis사 제작 HMS-PP(타입명 : WB130HMS 등), Dow사 제작 HMS-PP(타입명 : D201 등)등이 열거된다.

폴리프로필렌의 장쇄분기의 정도를 나타내는 지표값으로서, 하기 식으로 나타내어지는 분기지수 g 가 열거된다.

$$g = [\eta]_{0.5} / [\eta]_{1.0}$$

여기서, $[\eta]_{0.5}$ 는 장쇄분기를 갖는 폴리프로필렌의 고유점도이고, $[\eta]_{1.0}$ 는 장쇄분기를 갖는 폴리프로필렌과 실질적으로 동일한 중량평균분자량을 갖는 적색상의 결정성 폴리프로필렌의 고유점도이다. 또, 고유점도는 테트라린에 용해된 시료에 관해서 공지의 방법으로 135℃에서 측정한다. 또, 중량평균분자량은 M.L. McConnell에 의하여, American Laboratory, May, 63-75(1978)에 발표되어 있는 방법, 즉 저각도 레이저광 산란 측정법으로 측정된다.

본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 함유되는 HMS-PP의 분기지수 g 는 0.950이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.90이하이다. 분기지수가 0.95를 넘으면, HMS-PP첨가효과가 저하하고, 필름으로 하였을 때의 길이방향의 영률이 불충분인 되는 경우가 있다.

본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 함유되는 HMS-PP의 용융장력(MS)은 3~100cN의 범위에 있는 것이 바람직하다. 용융장력(MS)이 3cN 미만이면, 필름으로 하였을 때의 길이방향의 영률이 불충분으로 되는 경우가 있다. 용융장력(MS)이 늘수록 길이방향의 영률은 높아지는 경향이 있으나, 용융장력(MS)이 100cN을 넘으면, 제막성이 악화하는 경우가 있다. 보다 바람직하게는 4~80cN, 더욱 바람직하게는 5~40cN, 더욱 보다 바람직하게는 5~20cN이다.

본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 사용되는 폴리프로필렌에 함유되는 HMS-PP의 혼합량은 특히 제한되는 것은 아니지만, 1~60질량%인 것이 바람직하고, 비교적 소량 첨가해도 어느 정도의 효과가 보이는 것이 특징이다. 혼합량이 1중량% 미만에서는 필연신성이 악화하거나, 길이방향의 강성향상 효과가 적게 되는 경우가 있고, 상기 범위를 넘으면, 종연신성이 악화하거나, 필름의 충격내성, 헤이즈 등이 악화하는 경우가 있다. 보다 바람직하게는 2~50중량%, 더욱 바람직하게는 3~40중량%이다.

본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 사용하는 폴리프로필렌은 230℃에서 측정될 때의

용융장력(MS)과 멜트플로우레이트(MFR)의 관계가 다음식을 만족시키는 것이 바람직하다.

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.52$$

본 발명에 사용하는 폴리프로필렌은 보다 바람직하게는 하기 식

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.56$$

를 만족시키고, 특히 바람직하게는

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.62$$

를 만족시키는 것이 바람직하다. 이들은 예컨대, 상기 HMS-PP의 첨가량을 조정하는 것으로, 조제가 가능하고, 길이방향의 강성을 더욱 향상시킬 수 있다.

하기 식

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.52$$

를 만족시키는 폴리프로필렌은 예컨대, 용융장력(MS)이 높은 이른바, 고휘융장력 폴리프로필렌(High Melt Strength-PP)이다. HMS-PP라 기재)와 범용 폴리프로필렌을 혼합하거나, 범용 폴리프로필렌의 주쇄골격 중에 강쇄분기 성분을 공중합, 그라프트중합 등으로 도입하여, 폴리프로필렌의 용융장력(MS)을 높게 하는 것에 의하여 얻을 수 있다. 즉, 이와 같은 HMS-PP에 의해, 필연신 등의 종배열 결정의 폭방향으로의 재배열을 억제할 수 있다.

본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 사용하는 폴리프로필렌은 트루톤비가 160이상인 것이 바람직하다.

본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 사용하는 폴리프로필렌의 트루톤비는 일반적으로 높을수록 바람직하다. 너무 지나치게 높으면, 제막성이 악화하거나, 표면해이즈가 악화하는 경우가 있다. 보다 바람직하게는 180이상, 더욱 바람직하게는 20~50, 가장 바람직하게는 20~45의 범위의 것이다. 이들은 예컨대, 상기 HMS-PP의 첨가량을 조정하는 것으로, 조제가 가능하고, 길이방향의 강성을 더욱 향상시킬 수 있다.

상기한 바와 같은 트루톤비가 160이상의 폴리프로필렌은 예컨대, 트루톤비가 300이상의 HMS-PP와 범용 폴리프로필렌을 혼합하거나, 범용 폴리프로필렌의 주쇄골격 중에 강쇄분기 성분을 공중합, 그라프트 중합 등으로 도입하여, 폴리프로필렌의 MS를 높게 하는 것에 의하여 얻을 수 있다. 즉, 이와 같은 HMS-PP에 의해 필연신 등의 종배열 결정의 폭방향으로의 재배열을 억제할 수 있다.

본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 사용하는 폴리프로필렌의 멜트플로우레이트(MFR)는, 제막성의 관점에서, 1~30g/10분의 범위에 있는 것이 바람직하다. 멜트플로우레이트(MFR)가 1g/10분 미만이면, 용융압출 시에 여압이 상승하거나, 압출원로의 치환에 장시간을 요하는 등의 문제점이 발생하는 경우가 있다. 멜트플로우레이트(MFR)가 30g/10분을 넘으면, 제막된 필름의 두께 불균일이 크게 되는 등의 문제점이 발생하는 경우가 있다. 멜트플로우레이트(MFR)는 보다 바람직하게는 1~20g/10분이다.

본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 사용되는 폴리프로필렌의 메소펜타드 분율(m m m)은 90~99.5%인 것이 바람직하고, 94~99.5%인 것이 보다 바람직하다. 여기서, 메소펜타드 분율(m m m)이란, 폴리프로필렌에 있어서, 이소타틱의 입체구조를 직접반영하는 지표이다. 메소펜타드 분율(m m m)을 90~99.5%로 하는 것으로, 치수안정성이 우수하고, 내열성, 강성, 방습성, 내약품성 등이 현저하게 향상된 필름을 안정제조할 수 있으므로, 인쇄, 코팅, 증착, 주머니 제작, 라미네이트 가공 등의 필름 가공 공정에 있어서, 높은 이차가공성을 갖는 필름을 제공할 수 있다. 메소펜타드 분율(m m m)이 90% 미만이면, 필름으로 하였을 때의 탄력이 저하하고, 열수축율이 낮게 되는 경향이 있기 때문에, 인쇄나 코팅이나 증착이나 주머니 제작 및 라미네이트 가공 등의 이차가공성이 저하하는 것이고, 수증기 투과율도 높게 되는 일이 있다. 메소펜타드 분율(m m m)이 99.5%를 넘으면, 제막성이 저하하는 일이 있다. 메소펜타드 분율(m m m)은 보다 바람직하게는 95~99%, 가장 바람직하게는 96~98.5%의 범위의 것이다.

본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 사용되는 폴리프로필렌의 이소타틱인덱스(II)는, 92~99.8%의 범위에 있는 것이 바람직하다. 이소타틱인덱스(II)가 92%미만이면, 필름으로 하였을 때의 탄력이 저하하여, 열수축율이 증가되어 방습성이 저하하는 등의 문제점이 발생하는 일이 있다. 또, 이소타틱인덱스(II)가 99.8%를 넘으면, 제막성이 악화하는 경우가 있다. 이소타틱인덱스(II)는 보다 바람직하게는 94~99.5%이다.

본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 사용하는 폴리프로필렌은 경제성의 관점 등으로부터, 본 발명의 특성을 손상시키지 않는 범위로 본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 제조할 때에 생성된 부스러기 필름이나, 다른 필름을 제조할 때에 생성된 부스러기 필름, 그 외 수지를 블렌드 사용하여도 상관없다.

본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 사용하는 폴리프로필렌은 주로 프로필렌의 단독중합체로 이루어지고, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위로 다른 불포화 탄화수소의 단량체 성분이 공중합된 중합체 이어도 좋고, 프로필렌과 프로필렌 이외의 단량체 성분이 공중합된 중합체가 블렌드 되어있어도 좋다. 이와 같은 공중합 성분이나 블렌드물을 구성하는 단량체 성분으로서, 예컨대, 에틸렌, 프로필렌(공중합된 블렌드물의 경우), 1-부텐, 1-펜텐, 3-메틸펜텐-1, 3-메틸부텐-1, 1-헥센, 4-메틸펜텐-1, 5-메틸헥센-1, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 비닐시클로헥센, 스티렌, 알릴벤젠, 시클로펜텐, 노르보르넨, 5-메틸-2-노르보르넨 등이 열거된다.

여기서, 상기한 폴리프로필렌의 특성값(용융장력(MS), 멜트플로우레이트(MFR), 트루톤비, 92, 메소펜타드 분율(m m m), 이소타틱인덱스(II))는 제막 전의 원료칩을 사용하여 관장하는 것이 바람직하지만, 제막 후의 필름에 관해서도, 상기 필름을 60℃ 이하의 온도의 n-헥산으로 2시간 정도 압출하고, 불순물, 첨가물을 제거 후, 130℃에서 2시간 이상 진공건조한 것을 샘플로서 사용하여 관장할 수도 있다.

다음에, 본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름에는 강력화, 제막성 향상의 관점으로부터 폴리프로필렌에 상응하고, 연신 등에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제가 1종 이상 혼합된 것이 바람직하다. 여기서 말한, 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제란, 안정한 고배율 연신을 가능하게 하는 가소제를 말한다. 이러한 첨가제가 혼합되지 않으면, 본 발명의 목적을 충분히 발휘할 수 없고, 충분한 종파이브율이 얻어지지 않고, 또, 제막성도 떨어지는 일이 되는 일이다. 이와 같은 첨가제로서는 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 석유수지 및/또는 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 테르펜수지의 1종 이상이 고배율 연신, 배리어성 향상의 관점으로부터 바람직하게 사용된다.

여기서, 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 석유수지란, 수산기, 카르복실기, 할로젠기, 술폰기 또는 그들의 변성체 등으로부터 극성기를 갖지 않는 석유수지이고, 구체적으로는, 석유계 불포화 탄화수소를 원료로 하는 시클로펜타디엔계 또는 고글롤러펜계 탄화수소를 주원료로 하는 수지이다.

또한, 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 석유수지의 글라스 전이점 온도(이하, T_g 로 간략한다)는 60°C 이상인 것이 바람직하다. 글라스 전이온도(T_g)가 60°C 미만에서는 강성의 향상효과가 적게 되는 일이 있다.

또, 석유수지에 수소를 첨가하고, 그 수소첨가율을 90%이상, 바람직하게는 99%이상으로 한 수소첨가(이하, 수첨이라 간략하는 일이 있다)석유수지는, 특히, 바람직하게 사용된다. 대표적인 수첨석유수지로서는 예컨대, 글라스 전이온도(T_g)가 70°C 이상이고, 수첨을 99%이상의 폴리디시클로펜타디엔 등의 지환족 석유수지를 들 수 있다.

또한, 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 테르펜수지란, 수산기, 알데히드기, 케톤기, 카르복실기, 할로젠기, 술폰기 또는 그들의 변성체 등으로 이루어지는 극성기를 갖지 않는 테르펜수지, 즉 $(C_nH_{2n})_n$ 의 조성의 탄화수소 및 미들로부터 도입되는 변성화합물이다. 여기서, n 은 2~20의 자연수이다.

테르펜수지는 테르페노이드라 불리는 것도 있고, 대표적인 화합물로서는 피넨, 디펜텐, 카렌, 밀센, 오시엔, 리모넨, 테르피넨, 테르피넨, 사비넨, 트리시클렌, 비사보렌, 징기베렌, 산타렌, 캄포렌, 밀렌, 트말렌 등이 있고, 본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름의 경우, 수소를 첨가하고, 그 수소첨가율을 90% 이상으로 하는 것이 바람직하고, 특히 99% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 그 중에서도, 수첨 β -피넨, 수첨 β -디펜텐 등이 특히 바람직하게 사용된다.

상기 석유수지 또는 테르펜수지의 브들가로서는 100이상인 바람직하고, 더욱, 바람직하게는 500이상, 특히 바람직하게는 1000이상의 것이 좋다.

첨가제의 첨가량은 그 가소화 효과가 발휘되는 양에 통으나, 상기 석유수지 및 테르펜수지의 첨가량을 합해서, 0.1~30중량%인 것이 바람직하다. 상기 수지의 혼합량이 0.1중량% 미만으로서는 연신성, 길이방향의 강성의 향상효과가 적게 되거나, 투명성이 악화하는 경우가 있다. 또, 30중량%를 넘으면, 열차수안정성이 악화하거나, 필름 표층에 상기 첨가제가 블리드 아웃하여 활성이 악화하는 경우가 있다. 첨가제의 혼합량은 석유수지 및 테르펜수지의 첨가량을 합해서 보다 바람직하게는 1~20중량%이고, 더욱 바람직하게는 2~15중량%이다.

또, 첨가제로서 극성기를 함유하는 석유수지 및/또는 테르펜수지를 사용한 경우에는 폴리프로필렌과의 상용성이 약화하는 것으로부터, 필름 내부에 보이드(void)가 형성되기 쉽고, 수축기 투과율이 높게 되고, 또, 대전방지제나 활제의 블리드 아웃을 악화시킬 가능성이 있으므로 바람직하지 않다.

이러한, 폴리프로필렌에 상응하고, 연신 등에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제의 구체예로서는 예컨대, 토넥사사 제작 '에스코엣츠'(타입명 : E5300시리즈 등), 마스하리케미컬사 제작 '클리마론'(타입명 : P-125 등), 코우센 가가쿠 고교 가부시끼가이샤 제작 '마르본'(타입명 : P-125 등) 등이 열거된다.

본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름은 적어도 한쪽면에 금속증착층을 형성하는 것에 의해, 가스배리어성이 높은 금속증착 필름으로 할 수 있다.

또, 본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름은 적어도 한쪽면에 폴리에스테르 우레탄계 수지의 피복층, 금속증착층을 형성하는 것에 의해, 상기 금속증착 필름에 비교하여, 가스배리어성이 더 높은 금속증착 필름으로 할 수 있다.

금속증착 후에 우수한 가스배리어성을 얻은 상에, 상기 피복층은 수용성 및/또는 수분산성의 가교된 폴리에스테르 우레탄계 수지와 수용성의 유기용제의 혼합용제를 도포, 건조하는 것에 의해 형성된 것이 바람직하다.

피복층에 사용하는 폴리에스테르 우레탄계 수지란, 디카르복실산과 디올성분을 에스테르화한 폴리에스테르 폴리올과 폴리이소시아네이트 또는 필요에 의하여, 생선장제로 이루어지는 것이다.

피복층에 사용하는 폴리에스테르 우레탄계 수지의 디카르복실산 성분으로서의 테레프탈산, 이소프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 아디핀산, 트리메틸아디핀산, 세바신산, 마론산, 디메틸마론산, 숙신산, 글루타르산, 피메란산, 2,2-디메틸그 루탈산, 아젤라민산, 프마르산, 말레인산, 이타콘산, 1,3-시클로펜타디카르복실산, 1,2-시클로헥산디카르복실산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 1,4-나프탈산, 디페난산, 4,4'-옥시안식향산, 2,5-나프탈렌디카르복실산 등을 사용할 수 있다.

피복층에 사용하는 폴리에스테르 우레탄 수지의 디올성분으로서의 에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜 등의 지방족글리콜, 1,4-시클로헥산디메탄올 등의 방향족 디올, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜 등의 폴리(옥시알킬렌)글리콜 등이 열거된다.

또, 피복층에 사용하는 폴리에스테르 우레탄계 수지는 디카르복실산 성분, 디올 성분 외에, p -옥시안식향산 등의 옥시카르복실산 등이 공중합되어 있어도 좋고, 또한 이들은 선형상 구조이지만, 3가 이상의 에스테르형성 성분을 사용하여 분기상 폴리에스테르로 할 수도 있다.

폴리이소시아네이트로서는 헥사메틸렌디이소시아네이트, 디페닐메탄디이소시아네이트, 톨릴렌디이소시아

네이트, 이소포론디아소시아네이트, 테트라메틸렌디아소시아네이트, 크실렌디아소시아네이트, 리신디아소시아네이트, 톨루엔디아소시아네이트와 트리메틸프로판의 부가물, 헥사메틸렌디아소시아네이트와 트리메틸에탄의 부가물 등을 들 수 있다.

또, 생선장제로서는 펜던트카르복실기 함유 디올이나 에컨대, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로판렌글리콜, 1,4-부탄디올, 헥사메틸렌글리콜, 네오펜틸글리콜 등의 글리콜류, 또는 에틸렌디아민, 프로판렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 페닐렌디아민, 톨루엔디아민, 디페닐디아민, 디아민디페닐메탄, 디아미노디페닐메탄, 디아미노시클로헥실메탄 등의 디아민류 등이 열거된다.

폴리에스테르-우레탄계 수지의 구체로서는 다이니폰·잉크·가가쿠·고교·가부시끼가이샤 제작 '하이드란'(타입명: AP-40F 등)등이 열거된다.

또, 상기 피복층을 형성할 때, 피복층의 피착성형성 및 기층과의 접착력을 향상시키기 위해서, 도제(塗劑)에 수용성의 유기용제로서, N-메틸피롤리돈, 에틸셀로솔브아세테이트, 디메틸포름아미드의 적어도 1종 이상을 첨가하는 것이 바람직하다. 특히, N-메틸피롤리돈이 피착성형성과 기재의 밀착성을 향상시키는 효과가 커서 바람직하다. 첨가량은 상기 폴리에스테르-우레탄계 수지 100중량부에 대해 1~15중량부가 도제의 인화성 및 취기억화 방지의 점으로부터 바람직하고, 더욱 바람직하게는 3~10중량부이다.

또한, 수분산성 폴리에스테르-우레탄 수지에 가교 구조를 도입하고, 피복층과 기층의 접착성을 높이는 것이 바람직하다. 이와 같은 도액을 얻는 수단으로서의 일본특허공개 소63-15816호 공보, 일본특허공개 소63-25665호 공보, 일본특허공개 평5-152159호 공보의 방법이 열거된다. 가교성 성분으로서, 이소시아네이트계 화합물, 에폭시계 화합물, 아민계 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 가교제를 첨가하는 일이 열거된다. 이들 가교제는 상술의 폴리에스테르-우레탄 수지와 가교하고, 기층과 금속증착막의 접착성을 높이는 것이다.

가교제로서 사용하는 이소시아네이트계 화합물로서는 예컨대, 상기한 톨루엔디아소시아네이트, 크실렌디아소시아네이트, 나프탈렌디아소시아네이트, 헥사메틸렌디아소시아네이트, 이소포론디아소시아네이트 등이 예시되지만, 이들에 한정되지 않는다.

또, 가교제로서 사용하는 에폭시계 화합물로서는 예컨대, 비스페놀A의 디글리시딜에테르 및 그 올리고머, 수산화비스페놀A의 디글리시딜에테르 및 그 올리고머, 오르토프탈산디글리시딜에테르, 이소프탈산디글리시딜에테르, 테레프탈산디글리시딜에테르, 아디핀산디글리시딜에테르 등이 예시되지만, 이들에 한정되지 않는다.

가교제로서 사용하는 아민계 화합물로서는 예컨대, 멜라민, 요소, 벤조구아니딘 등의 아민 화합물 및, 상기 아미노화합물에 포름알데히드나 탄소수가 1~6의 알콜을 부가축합시킨 아미노수지, 헥사메틸렌디아민, 트리메탄올아민 등이 예시되지만, 이들에 한정되지 않는다.

식품위생성 및 기재와의 접착성의 점으로부터, 상기 피복층에는 아민계 화합물을 첨가하는 것이 바람직하다. 가교제로서 사용하는 아민계 화합물의 구체로서는 다이니폰·잉크·가가쿠·고교·가부시끼가이샤 제작 '벤티민'(타입명: APM 등)등이 열거된다.

이소시아네이트계 화합물, 에폭시계 화합물, 아민계 화합물로부터 선택되는 가교제의 첨가량은 상기 수용성 폴리에스테르-우레탄계 수지와 수용성 유기용제의 혼합용제 100중량부에 대해 1~15중량부가 내약품성 향상 및 내수성 악화방지의 점에서 바람직하고, 더욱 바람직하게는 3~10중량부이다. 가교제의 첨가량이 상기 범위 미만이면, 접착성의 개선효과가 얻어지지 않는 경우가 있고, 또 15중량부를 넘으면, 미반응으로 잔존하는 가교제에 의하면 추정되는 피복층과 기층의 접착성의 저하가 보이는 경우가 있다.

또, 상기 금속증착용 필름을 제작하는 시간내로, 상술의 피복층 조성이 완전하게 가교하여 경화하기 위해, 피복층에는 소량의 가교촉진제를 첨가하여도 좋다.

피복층에 첨가하는 가교촉진제로서는 가교촉진효과가 크게 되므로, 수용성의 산성화합물이 바람직하다. 가교촉진제로서는 예컨대, 테레프탈산, 이소프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 아디핀산, 트리메틸아디핀산, 세바신산, 마르산, 디메틸마르산, 숙신산, 글루타르산, 솔론산, 피메린산, 2,2-디메틸글루타르산, 아젤라민산, 프마르산, 말레인산, 이타콘산, 1,3-시클로펜탄디카르복실산, 1,2-시클로헥산디카르복실산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 1,4-나프탈산, 디페닐산, 4,4'-옥시안식향산, 2,5-나프탈렌디카르복실산 등을 사용할 수 있다.

이들의 가교촉진제의 구체로서는 다이니폰·잉크·가가쿠·고교·가부시끼가이샤 제작 '카탈리스트'(타입명: PTS 등)등이 열거된다.

또, 상기 피복층에는 불활성 입자를 첨가하여도 좋고, 불활성 입자로서는 시리카, 알루미늄, 탄산칼슘, 황산바륨, 산화마그네슘, 산화아연, 산화티탄 등의 무기필러, 및 예컨대, 가교폴리에틸렌 입자, 가교마크릴 입자, 가교실리콘 입자 등의 유기고분자 입자가 열거된다. 또, 불활성 입자 이외에도 왁스계의 합제, 및 이들의 혼합물 등을 첨가하여도 좋다.

상기 피복층은 기층의 적어도 한쪽면에 0.05~2 μ m의 두께로 형성되는 것이 바람직하다. 상기 피복층이 0.05 μ m 보다 얇으면, 기층과의 접착성이 악화하여 얇은 막물림이 발생하고, 금속증착 후의 가스배리어 성능이 악화하는 일이 있다. 상기 피복층이 2 μ m 보다 두꺼우면, 피복층의 경화에 시간을 요하고, 상술의 가교 반응이 미완전으로 가스배리어 성능이 악화하는 경우가 있고, 또, 상기 피복층을 필름제작 공정 중에 상기 기층 상에 형성한 경우, 필름부스러기의 기층으로의 회수성이 악화하고, 피복층 수지를 중심으로 한 내부 보이드가 다수일 수 있어서, 기계성능이 저하하는 경우가 있다.

또, 피복층과 기층의 접착강도는 0.6N/cm 이상이 바람직하다. 피복층과 기판의 접착강도가 0.6N/cm 미만이면, 가공의 공정에서 피복층이 떨어지기 쉬워, 사용 상의 제한이 크게 되는 경우가 있다. 피복층과 기층의 접착강도는 바람직하게는 0.8N/cm 이상이고, 보다 바람직하게는 1.0N/cm 이상이다.

본 발명의 제5의 형태의 연속연신 폴리프로필렌 필름의 적어도 한쪽면에 피복층을 형성하고, 금속증착용

필름으로서 사용하는 경우, 본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름의 중심선 평균 조도(Ra)는 취금성, 활성, 탈로킹 방지성의 관점으로부터 0.01~0.5 μ m가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.02~0.2 μ m이다. 중심선 평균조도(Ra)가 0.02 μ m 미만이면, 필름의 활성이 악화하고, 취금성이 저하하는 경우가 있고, 중심선 평균조도(Ra)가 0.2 μ m를 넘으면, 피복층, 금속층착층을 순차형성한 금속층착 필름으로 하였을 때에 알루미늄 막에 핀홀 등이 발생하고, 가스배리어성이 악화하는 경우가 있다.

또, 본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름의 적어도 한쪽면에 피복층을 형성하고, 금속층착층 필름으로서 사용하는 경우, 본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름의 표면광택은 중착 후의 금속 광택의 여미(麗美)성을 위해, 135% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 136% 이상이다.

또, 본 발명에 있어서, 피복층을 형성하는 수단으로서 리버스코터, 그리비아코터, 로드코터, 에어닥터코터 또는 이들 이외의 도포장치를 사용하여 폴리프로필렌 필름 제조공정 외에 도포액을 도포하는 방법이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 필름제조 공정 내에 도포하는 방법으로서, 폴리프로필렌 마연신 필름에 피복액을 도포하고, 순차이축연신 하는 방법, 일축연신된 폴리프로필렌 필름에 도포하고, 앞의 이축연신 방향과 직각의 방향으로 더 연신하는 방법 등이 있다. 이 중, 일축연신된 폴리프로필렌 필름에 도포하고, 앞의 일축연신 방향과 직각의 방향으로 더 연신하는 방법이 피복층의 두께를 균일하게 하고, 또한, 생산성이 향상한다는 점에서 가장 바람직하다.

본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 금속층착층 필름으로서 사용하는 경우에는 기층의 폴리프로필렌에는 지방산아미드 등의 유기 윤활제는 첨가하지 않는 쪽이 피복층 및 금속층착층의 접착성을 위해 바람직하다. 그러나, 활성을 부여하고, 작업성이나 권취성을 향상시키기 위해서, 유기가교성 입자나 무기 입자를 소량 첨가하는 것은 허용된다. 기층의 폴리프로필렌에 소량 첨가되는 유기 가교성 입자로서는 가교실리콘 입자, 가교폴리에틸렌타크릴레이트 입자, 가교폴리스티렌 입자 등이 열거되고, 무기 입자에는 제올라이트나 탄산칼슘, 산화규소, 규소알루미늄 등을 예시할 수 있다. 이들 입자의 평균 입경은 본 발명의 필름의 투명성을 크게 악화시키지 않게 활성을 부여하는 것이므로, 0.5~5 μ m가 바람직하다.

본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름에는 상기 구성의 금속층착 필름으로서 사용하는 경우를 제외하고, 필름의 대전에 의한 정전기 장애 방지를 위해, 대전방지제가 바람직하게 첨가된다. 본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 함유되는 대전방지제는 특히 한정되지는 않으나, 예컨대, 베타인 유도체의 에틸렌옥사이드 부가물, 제4급 이민계 화합물, 알릴디에탄올아민 지방산 에스테르, 글리세린지방산에스테르, 스테아린산글리세리드 등 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.

또, 상기 구성의 금속층착 필름으로서 사용하는 경우를 제외하고, 상기 대전방지제와 병용하여 잡질을 첨가하는 것이 바람직하다. 이것은 JIS용어로 표현되는 열가소성 수지의 가열성형 시의 유동성, 이형성을 좋게 하기 위해 첨가되는 것이므로, 가공기계와 필름표면, 또는 필름 끼리의 사이의 마찰력을 조절하기 위해 첨가된다.

활제는 특히 한정되지 않으나, 예컨대, 스테아린산아민, 엘신산아미드, 에루카산아미드, 올레인산아미드 등의 아미드계 화합물 등, 또는 이들의 혼합물이 열거된다.

대전방지제의 첨가량은 사용하는 폴리프로필렌 수지 100중량부에 대하여, 0.3중량부 이상 첨가되고 있는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.4~1.5중량부의 범위이다. 또, 대전방지제와 활제의 합계 첨가량은 0.5~2.0 중량부가 대전방지성과 활성의 점에서 보다 바람직하다.

또, 본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름에는 윤활성 부여를 위해 무기입자 및/또는 가교 유기입자가 바람직하게 첨가혼합된다.

본 발명에서, 무기입자란, 금속화합물의 무기입자이고, 특히 한정되지는 않지만, 예컨대, 제올라이트, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 알루미늄, 실리카, 규산알루미늄, 카오린, 카오리나이트, 탈크, 클레이, 규조토, 몬모리론나이트, 산화티탄 등의 입자, 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.

또, 본 발명에서 가교 유기입자는 가교제를 사용하여 고분자 화합물을 가교한 입자이다. 본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 첨가되는 가교 유기입자는 특히 한정되지 않으나, 예컨대, 폴리메톡시실란계 화합물의 가교입자, 폴리스티렌계 화합물의 가교입자, 아크릴계 화합물의 가교입자, 폴리우레탄계 화합물의 가교입자, 폴리에스테르계 화합물의 가교입자, 불소계 화합물의 가교입자, 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.

또, 무기입자 및 가교 유기입자의 평균입경은 0.5~6 μ m의 범위가 바람직하다. 평균입경이 0.5 μ m 미만에서는 활성이 악화되는 일이 있고, 6 μ m를 넘으면, 입자의 탈락이나 필름끼리를 마찰하였을 때, 필름 표면에 손상이 쉽게 되는 일이 있다.

무기입자 및/또는 가교 유기입자의 첨가량은 0.02중량%~0.5중량%의 범위인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.05중량%~0.2중량%의 범위로 하는 것이, 내탈로킹방지성, 활성 및 투명성의 점에서 바람직하다.

또, 본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름에는 필요에 따라서, 상기 이외의 조색제, 열안정제, 산화방지제 등을 첨가시켜도 좋다.

예컨대, 조색제로서는 소르비톨계, 유기인산에스테르금속염계, 유기카복실산금속염계, 로진계 조색제 등을 0.5중량% 이하, 열안정제로서는 2,6-디-제3-부틸-4-메틸페놀(BHT) 등을 0.5중량% 이하, 산화방지제로서는 테트라키스-(메틸렌)-(3,5-디-제3-부틸-4-하이드록시-하이드로신나메이트)부탄(Irganox1010) 등을 0.5중량% 이하의 범위로 첨가하여도 좋다.

다음에, 본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름의 적어도 한쪽면에는 상기한 이외의 목적에 있어서도, 첨가제 불리드아웃, 비산억제, 중착막접착층유제, 억제용이성, 열밀봉성 부여, 프린트 라미네이트성 부여, 광택부여, 헤이즈저감(투명성 부여), 이형성부여, 활성 부여 등의 여러가지의 목적에 따라서, 공지의 폴리올레핀 수지를 적용하는 것이 바람직하다.

이 때, 적층 두께는 0.25mm 이상이고, 또한, 필름의 전체 두께의 1/20이하인 것이 바람직하다. 적층 두께가 0.25mm 미만으로 있으면, 막절단 등에 의해 균일한 적층이 곤란하게 되고, 전체 두께의 1/2를 넘으면, 기계적응에 미치지 못하는 표층의 영향이 크게 되고, 영층의 저하를 일으키고, 필름의 항장력성도 또한 저하한다. 또, 이 때, 적층되는 표층 수지는 반드시 본 발명의 범위를 만족시킬 필요는 없고, 적층 방법은 공압출, 인라인, 오프라인 압출라미네이트, 인라인, 오프라인 코팅 등이 열거되지만 이들 중 어느 하나에 한정되는 것은 아니고, 수시 가장 좋은 방법을 선택하면 좋다.

본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름의 적어도 한쪽면의 필름 표면에 코로나 방전처리를 실시하고, 필름 표면의 정전장력을 35mV/mm 이상으로 하는 것은 인쇄성, 접착성, 대전방지성 및 필름의 탈리드 아웃성을 향상시키기 위해 바람직하게 사용할 수 있다. 코로나 방전처리 시의 분위기가 가스로서는 공기, 산소, 질소, 탄산가스, 또는 질소/탄산가스의 혼합기 등이 바람직하고, 경제성의 관점으로부터 공기 중에서 코로나 방전처리하는 것이 특히 바람직하다.

본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름의 25℃에서의 길이방향의 영률(Y(MD))은 2.56Pa 이상인 것이 바람직하다. 25℃에서의 길이방향의 영률(Y(MD))이 상기 범위 2.56Pa 미만이면, 길이방향에 비교하여 폭방향의 강성이 높게 되어, 강성이 연발라스가 되기 때문에, 필름의 탄력이 불충분이 되는 경우가 있고, 필름의 항장력성이 부족할 경우가 있다. 25℃에서의 길이방향의 영률(Y(MD))은 용융상태에서 냉각고화하여 미연신 시트를 얻을 때의 냉각 드롭 온도, 종연신 조건(온도, 배율 등), 사용하는 폴리프로필렌의 결정성(메소펜타드 분율(m m m m)), 이소타락인덱스(II) 등에 대응, 연신 시에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제의 혼합량 등에 의해 제어할 수 있고, 본 발명의 특성을 손상시키지 않는 범위로 적당 최적한 제막조건, 원료를 선정하면 좋다. 보다 바람직하게는 2.76Pa 이상, 더욱 바람직하게는 3.06Pa 이상, 가장 바람직하게는 3.26Pa 이상이다.

본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름의 80℃에서의 길이방향의 영률(Y(MD))은 0.46Pa 이상인 것이 바람직하다. 80℃에서의 길이방향의 영률(Y(MD))이 0.46Pa 미만이면, 필름 가공 시에 항장력성이 불충분으로 되는 것이다. 80℃에서의 길이방향의 영률(Y(MD))은 용융상태에서 냉각고화하여 미연신 시트를 얻을 때의 냉각 드롭 온도, 종연신 조건(온도, 배율 등), 사용하는 폴리프로필렌의 결정성(메소펜타드 분율(m m m m)), 이소타락인덱스(II) 등에 대응, 연신 등에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제의 혼합량 등에 의해 제어할 수 있는 본 발명의 특성을 손상시키지 않는 범위로 적당 최적한 제막조건, 원료를 선정하면 좋다. 80℃에서의 길이방향의 영률(Y(MD))은 보다 바람직하게는 0.56Pa 이상, 더욱 바람직하게는 0.66Pa 이상이다.

본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름은 길이방향의 영률(Y(MD))과 폭방향의 영률(Y(TD))에 의해 나타내지는 m 값

$$m = Y(MD) / (Y(MD) + Y(TD))$$

이 25℃에 있어서, 0.4~0.7의 범위에 있는 것이 바람직하다. 여기서, m 값은 길이방향과 폭방향의 영률의 합에 차지하는 길이방향의 영률의 비율이다. 따라서, m 값 < 0.5의 필름은 길이방향에 비교하여 폭방향의 강성이 높고, m 값 = 0.5의 필름은 길이방향과 폭방향의 강성이 실질적으로 발라스하고 있고, m > 0.5의 필름은 폭방향에 비교하여 길이방향의 강성이 높다. m 값이 0.4~0.7인 것에 의해, 강성이 발라스한 대단히 탄력이 강한 필름으로 할 수 있다. 25℃에서의 m 값이 0.4 미만이면, 폭방향에 비교하여 길이방향의 강성이 떨어지고, 강성이 연발라스가 되기 때문에, 필름 가공 시의 항장력성이 불충분하거나, 필름의 탄력이 불충분이 되는 경우가 있으므로 바람직하지 않다. m 값이 0.7을 넘으면, 길이방향에 비교하여 폭방향의 강성이 현저하게 저하하여 필름의 탄력이 불충분이 되는 경우가 있으므로 바람직하지 않다.

25℃에 있어서의 m 값은, 제막조건(용융상태로부터 냉각고화하여 미연신 시트를 얻을 때의 냉각 드롭 온도, 종·횡연신 온도, 배율, 종·횡연신 후의 필름의 이완 등), 사용하는 폴리프로필렌의 결정성(메소펜타드 분율(m m m m)), 이소타락인덱스(II)에 대응, 연신 등에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제의 혼합량 등에 의해 제어할 수 있고, 본 발명의 특성을 손상시키지 않는 범위로 적당 최적한 제막조건, 원료를 선정하면 좋다. 25℃에 있어서의 m 값은 바람직하게는 보다 0.42~0.68, 더욱 바람직하게는 0.44~0.65, 가장 바람직하게는 0.46~0.62의 범위의 것이다. 또 80℃에 있어서도, 동일하게, m 값이 0.4~0.7을 만족시키는 것이 바람직하다.

또, 본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름의 25℃에서의 길이방향의 F2값은 40MPa 이상인 것이 바람직하다. 여기서, 길이방향의 F2값이란, 길이방향 : 15cm, 폭방향 : 1cm의 사이즈로 절단한 시료를 원래 길이 50mm, 인장속도 300mm/분으로 신장시킬 때의 신도 2%일 때의 시료에 있어서 용력이다. 25℃에서의 길이방향의 F2값이 40MPa 미만이면 길이방향에 비교하여 폭방향의 강성이 높게 되고, 강성이 연발라스가 되기 때문에, 필름의 탄력이 불충분하게 되는 경우가 있고, 필름의 항장력성이 부족할 경우가 있다. F2값은 보다 바람직하게는 25℃에서의 길이방향의 45MPa 이상이다.

본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름의 25℃에서의 길이방향의 F5값은 50MPa 이상인 것이 바람직하다. 여기서, 길이방향의 F5값이란, 길이방향 : 15cm, 폭방향 : 1cm의 사이즈로 절단한 시료를 원래 길이 50mm, 인장속도 300mm/분으로 신장하였을 때의 신도 5% 일 때의 시료에 있어서 용력이다. 25℃에서의 길이방향의 F5값이 50MPa 미만이면 길이방향에 비교하여 폭방향의 강성이 높게 되고, 강성이 연발라스가 되기 때문에, 필름의 탄력이 불충분이 되는 경우가 있고, 필름의 항장력성이 부족하는 경우가 있다. 25℃에서의 길이방향의 F5값은 보다 바람직하게는 55MPa 이상이다.

본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름의 120℃에서의 길이방향의 열수축율(S(MD))은 5% 이상인 것이 바람직하다. 120℃에서의 길이방향의 열수축율이 5%를 넘으면, 인쇄, 라미네이트, 코팅, 중착 등의 가공 시에 온도를 부가하였을 때의 필름의 수축이 크게 되고, 막절단이나, 피치어긋남, 주름이 들어감 등의 공정 불량률을 투기하는 일이 있다. 120℃에서의 길이방향의 열수축율은 용융상태에서 냉각고화하여, 미연신 시트를 얻을 때의 냉각드롭 온도, 종연신 조건(연신온도, 배율, 종연신 후의 필름의 이완 등), 사용하는 폴리프로필렌의 결정성(메소펜타드 분율(m m m m)), 이소타락인덱스(II) 등에 대응, 연신 등에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제의 혼합량 등에 의해 제어할 수 있고, 본 발명의 특성을 손

상시키지 않는 범위로 적당최적한 증연신 조건·원료를 선정하면 된다. 보다 바람직하게는 120°C에서의 길이방향의 열수축율은 4% 이하이다.

본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름의 120°C에서의 길이방향의 열수축율(S(MD))과 폭방향의 열수축율의 합은 8% 이하인 것이 바람직하다. 열수축율의 합이 8%를 넘으면, 인쇄, 라미네이트, 코팅, 종착 등의 가공 시에 온도를 부가하였을 때의 필름의 수축이 크게되고, 막물림이나, 피치어긋남, 상기 제5의 형태의 이소타릭인덱스(II) 등에 대응), 연신 등에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제의 혼합량 등에 의해 제어할 수 있고, 본 발명의 특성을 손상시키지 않는 범위로 적당최적한 제막조건·원료를 선정하면 된다. 보다 바람직하게는 120°C에서의 길이방향의 열수축율의 합과 폭방향의 열수축율의 합은 8% 이하이다.

본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름은 25°C에서의 길이방향의 명률(V(MD))과 120°C에서의 길이방향의 열수축율(S(MD))로 나타내어지는 다음식을 만족시키는 것이 바람직하다.

$$V(MD) \geq S(MD) - 1$$

본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름은 상기 식을 만족시키는 것에 의해, 필름 가공 시에, 항장력성이 높고, 또한 취금성이 우수한 필름으로 할 수 있다. 본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름이 상기 식을 만족시키지 않으면, 필름 가공 시에 항장력성이 불충분으로 되거나, 필름의 수축기인의 공정 불량률 투기 하는 일이 있다. 상기 식을 만족시키기 위해서는 제막조건(용융상태로부터 냉각고화하여 미연신 시트를 얻을 때의 냉각 드럼온도, 증·황 연신온도, 배율, 증·황 연신 후의 필름의 이완 등), 사용하는 폴리프로필렌의 결정성(메소타틱 분율(m m m)), 이소타릭인덱스(II) 등에 대응), 연신 시에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제의 혼합량 등에 의해, 제어할 수 있고, 본 발명의 특성을 손상시키지 않는 범위로 적당 최적인 제막조건·원료를 선정하면 된다. 보다 바람직하게는 상기 식을 만족시키는 것이다.

$$V(MD) \geq S(MD) - 0.7$$

본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름의 수증기 투과율은 $1.5g/m^2/d/0.1mm$ 이하인 것이 바람직하다. 수증기 투과율이 $1.5g/m^2/d/0.1mm$ 를 넘으면, 예컨대, 본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 내용물을 외기 와 차단하는 포장체로서 사용하였을 때의 방습성이 열악한 경우가 있다. 수증기 투과율은 제막조건(용융 상태에서 냉각고화 하여 미연신 시트를 얻을 때의 냉각 드럼 온도, 증·황 연신온도, 배율 등), 사용하는 폴리프로필렌의 결정성(메소타틱 분율(m m m)), 이소타릭인덱스(II) 등에 대응), 연신 등에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제의 혼합량 등에 의해 제어할 수 있고, 본 발명의 특성을 손상시키지 않는 범위로 적당최적인 제막조건, 원료를 선정하면 된다. 보다 바람직하게는 $1.2g/m^2/d/0.1mm$ 이하이다.

본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름의 제조에는 공지의 방법을 사용할 수 있다. 예컨대, 하기 식

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.82$$

를 만족시키는 폴리프로필렌을 함유하는 폴리프로필렌 또는 하기 식

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.52$$

를 만족시키는 폴리프로필렌, 또는 트루튼비가 300이상의 폴리프로필렌을 함유하는 폴리프로필렌, 또는 상기 트루튼비가 160이상의 폴리프로필렌에 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 석유수지 및/또는, 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 테레펜수지의 1중 이상을 혼합한 수지를 압출기에 공급하여 용융시키고, 여과 필터로 거른 후, 슬릿형상 구멍으로부터 압출하여, 냉각용 드럼에 감아서, 시트 형상으로 냉각 고화시켜 미연신 필름으로 한다. 냉각용 드럼의 온도는 20~100°C로 하고, 필름을 알맞은 정도로 결정화 시키는 것이 이축연신 후의 필름의 종파이버틸을 크고, 많게 하는 상으로 바람직하다.

다음에, 얻어진 미연신 필름을 공지의 증·황 순차 이축연신법을 사용하여 이축연신한다. 길이방향으로 고도로 강력화된 이축연신 폴리프로필렌 필름을 제조하는 중요한 포인트로서, 증방향(=길이방향)의 연신배율이 얻어진다. 통상의 증·황 순차 이축연신 폴리프로필렌 필름을 제막할 때의 증방향의 실효 연신배율은 4.5~5.5배의 범위이고, 6배를 초과하면 안정한 제막이 곤란하고, 황연신으로 필름이 찢어져 버리는 데 반해, 본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름에서는 증방향의 실효연신배율을 6배 이상으로 하는 것이 바람직하다. 증방향의 실효연신배율이 6배 미만이면, 충분한 종파이버틸이 얻어지지 않고, 필름의 길이방향의 강성이 부족할 경우가 있고, 박막화를 수행하였을 때의 필름의 탄력이 불충분이 되는 일이 있다. 증방향의 실효연신배율은 보다 바람직하게는 7배 이상, 더욱 바람직하게는 8배 이상이다. 이 때, 증연신을 적어도 2단계 이상으로 나누어 수행하는 것은 길이방향의 강력화, 종파이버틸의 도입의 관점으로부터 바람직한 것이다. 증연신 온도는 안정 제막성과 길이방향의 강력화, 등의 관점으로부터 적당 최적인 온도조건을 선정하면 좋고, 120~150°C인 것이 바람직하다. 또, 증연신 후의 냉각 과정에 있어서, 필름의 두께 불균일이 악화하지 않는 정도로 증방향으로 이완을 부여하는 것은 길이방향의 치수 안정성의 관점으로부터 바람직하다.

폭방향의 실효 연신배율은 10배 이하인 것이 바람직하다. 폭방향의 실효 연신배율이 10배를 넘으면, 얻어지는 필름의 길이방향의 강성이 부족하거나, 종파이버틸이 적게되거나, 제막이 불안정하게 되는 경우가 있다. 황연신 온도는 안정제막, 두께불균일, 길이방향의 강력화, 종파이버틸의 도입 등의 관점에서 적당 최적인 온도 조건을 선정하면 좋고, 150~180°C인 것이 바람직하다.

폭방향으로 연신 한 후, 폭방향으로 1% 이상의 이완을 더 부여하면서, 150~180°C에서 열고정하고, 냉각하여 권취하는 것으로, 본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름이 얻어진다.

또한, 본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 금속 종착용 필름으로 할 때, 제조방법의 일예에 관해서 설명하지만, 본 발명은 하기 제조방법에 의해 한정되는 것은 아니다.

예컨대, 하기 식

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.82$$

을 만족시키는 폴리프로필렌을 함유하는 폴리프로필렌 또는 하기 식

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.52$$

을 만족시키는 폴리프로필렌을 또는 트루론비가 30% 이상의 폴리프로필렌을 함유하는 폴리프로필렌, 또는 트루론비가 160%상의 폴리프로필렌에 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 석유수지 및/또는 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 테르펜수지의 1종 이상을 혼합한 수지 및/또는 제3의 종의 수지를 준비하고, 이것을 각각의 압출기에 공급하여 200~290℃의 온도에서 용융시켜, 여과필터로 거른 후, 단관 또는 구판 내로 압출시켜서, 육적으로 하는 각각의 적층 두께로 슬릿형상 구급으로부터 압출하여, 냉각용 드럼에 감아서, 시트 형상으로 냉각 고화시켜 미연신 필름으로 한다. 냉각용 드럼의 온도는 20~90℃로 하고, 필름을 알맞은 정도로 결정화 시키는 것이 이축연신의 필름의 종파이브릴을 크고, 많게 하는 상으로 바람직하다.

이 미연신 적층 필름을 120~150℃의 온도에서 가열하고, 길이방향으로 6배 이상 연신하고, 이어서 텐트식 연신기에 도입하여 150~180℃에서 폭방향으로 10배 이하로 연신시킨 후, 150~180℃에서 미완 열처리하고, 냉각한다. 또한, 필요에 따라서, 기층의 금속 증착층을 형성하는 면 및/또는 반응층의 제3의 면에 공기 또는 질소 또는 탄산가스와 질소의 혼합 분위기 중에서, 코로나 방전처리한다. 이 때, 제3층으로서 가열밀봉층을 적층한 경우에는 높은 접착강도를 얻기 위해서, 코로나 방전처리는 하지 않는 쪽이 바람직하다. 이어서, 상기 필름을 권취하고, 금속증착용 이축연신 폴리프로필렌 필름으로 한다.

또, 가스배리어성을 더 높인 필름으로 하는 경우에는 상기 미연신 적층 필름을 120~150℃의 온도로 가열하고, 길이방향으로 6배 이상으로 연신한 후, 냉각하고, 일축 연신된 필름 기층 상에 상술의 피복층 도제를 코트(필요에 의해 기층 표면을 코로나 방전처리할 수행)하고, 이어서, 텐트식 연신기에 도입하여, 150~180℃에서 폭방향으로 10배 이하로 연신시킨 후, 150~180℃에서 미완 열처리하고, 냉각한다. 또한, 필요에 따라서, 기층의 피복층을 형성한 면 및/또는 반대측의 제3의 면에 공기 또는 질소 또는 탄산가스와 질소의 혼합 분위기 중에서, 코로나 방전처리한다. 이때, 제3층으로서 가열밀봉층을 적층한 경우에는 높은 접착강도를 얻기 위해서, 코로나 방전처리는 하지 않는 쪽이 바람직하다. 이어서, 상기 필름을 권취하고, 금속증착용 이축연신 폴리프로필렌 필름으로 한다.

본 발명에 있어서, 얻어진 금속 증착용 이축연신 폴리프로필렌 필름을 40~60℃에서 에이징을 수행하는 것이, 피복층의 반응이 촉진하는 것에 의해, 기층과의 접착 강도가 향상하고, 또, 금속 증착층과의 접착 강도도 향상하고, 가스배리어 성능이 향상하기 때문에 바람직하다. 에이징을 수행하는 시간은 12시간 이상이 내약품성 향상의 효과의 점에서 바람직하고, 더욱 바람직하게는 24시간 이상이다.

다음에, 금속증착은 금속의 진공증착에 의하여 수행되고, 증발원으로부터 금속을 증착시키고, 본 발명에 있어서 얻어진 금속 증착용 이축연신 폴리프로필렌 필름의 피복층면 상에 증착층을 형성한다.

이 증발원으로서의 저항가열 방식의 보트형식이나, 복사 또는 고주파 가열에 의한 도가니형식이나, 전자 빔 가열에 의한 방식 등이 있으나, 특히 한정되지 않는다.

이 증착에 사용하는 금속으로서의 Al, Zn, Mg, Sn, Si 등의 금속이 바람직하지만, Ti, In, Cr, Ni, Cu, Pb, Fe 등도 사용될 수 있다. 이것의 금속은 그 순도가 99% 이상, 바람직하게는 99.5% 이상의 입상, 로드 형상, 타블렛형상, 와이어 형상 또는 도가니의 형상으로 가공한 것이 바람직하다.

또, 이 증착금속의 중에서 특히, 금속증착층의 내구성, 생산성, 비용면에서, 알루미늄의 증착층을 적어도 한쪽면에 형성한 것이 바람직하다. 이 때, 알루미늄과 동등 또는 순차로, 예컨대, 니켈, 동, 금, 은, 크롬, 아연 등 이외의 금속 성분도 증착할 수 있다.

금속증착층의 두께는 10nm 이상인 것이 고도의 가스배리어 성능을 발현하기 위해 바람직하다. 더욱 바람직하게는 20nm 이상이다. 증착층의 상한은 특히 세무치 없으나, 경제성, 생산성의 점에서 50nm 미만이 보다 바람직하다.

금속증착층의 광택도는 600% 이상이 바람직하고, 700% 이상이 더욱 바람직하다.

또, 금속산화물의 증착층을 부설하여, 가스배리어성이 우수한 투명 가스배리어 필름으로서, 투명 포장용 필름 등에 바람직하게 사용된다. 여기서, 금속산화물의 증착막이란, 불완전 산화 알루미늄, 불완전 산화 규소 등의 금속산화물의 피막이고, 특히 불완전 산화알루미늄이 증착층의 내구성, 생산성, 비용면에서 바람직하다. 이들의 증착 방법은 공지의 방법으로 수행할 수 있고, 예컨대, 불완전 산화알루미늄의 경우는 진공도 10⁻⁴ Torr 이하의 고도의 진공 장치내에서 필름을 주형시키고, 알루미늄 금속을 가열 용융하여 증발시키고, 증발부에서 소량의 산소가스를 공급하고, 알루미늄을 산화시키면서 필름표면에 응집되게시켜, 증착층을 부설한다. 금속 산화물의 증착층의 두께는 10~50nm의 범위가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 10~30nm의 범위이다. 금속산화물의 증착층의 불완전도는 증착한 후에 산화가 진행되는 금속산화물 증착 필름의 광선투과율이 변화하고, 광선 투과율은 바람직하게는 70~90%의 범위이다. 광선투과율이 70% 미만으로는 포장주머니로 한 경우에 내용물이 투시되기 어려우므로, 바람직하지 않다. 또, 광선 투과율이 90%를 넘는 경우는 포장주머니로 한 경우에 가스배리어 성능이 부족하기 쉽게 되므로 바람직하지 않다.

본 발명에 있어서 얻어진 금속증착 이축연신 폴리프로필렌 필름의 피복층과 금속증착층 및 금속산화물 증착막과의 접착강도는 0.6N/cm 이상이 바람직하고, 0.8N/cm 이상이 더욱 바람직하다. 접착강도가 상기 범위 미만이면, 증착된 필름을 롤형상으로 필름 길이로 권취하고, 이차 가공시에 롤 때, 증착층이 뒤틀어가고, 가스배리어 성능이 악화하는 경우가 있다.

또, 본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 금속증착막 및 금속산화물 증착을 부설한 필름의 가스배리어 성능은 수증기 투과율이 4g/m²/d 이하, 바람직하게는 1g/m²/d 이하이고, 산소 투과율이 200ml/m²/d/MPa

이하, 바람직하게는 100ml/m²/d/MPa인 것이 식품포장주머니로서 사용한 경우에 바람직하다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태, 제4의 형태 및 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름은 종래의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 비교하여 치수안정성·방습성 등의 중요 특성을 악화시키는 일이 없고, 길이방향의 강성이 높게 되고, 이것에 의해 필름의 취급성이 우수할 뿐만 아니라, 인쇄, 라미네이트, 코팅, 중착, 주머니 제작 등의 필름 가공 시에 가공 장력에 대한 우수한 항장력성을 나타내고, 약분열이나 인쇄파치의 어긋남 등의 베이스필름 기인의 트러블을 해소할 수 있다. 또, 종래의 폴리프로필렌 필름에 비교하여, 동일한 두께이어도 길이방향의 강성이 높고, 항장력성이 우수한 것으로부터, 종래의 이축연신 폴리프로필렌 필름 보다 얇게 하여도 가공 특성을 유지할 수 있다. 이상의 것으로부터, 본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름은 포장용, 공업용 등으로 바람직하게 사용할 수 있다.

(특성값의 측정법)

본 발명에서 사용하고 있는 용어 및 측정법을 이하에 정리하여 설명한다.

(1) 용융장력(MS)

JIS K7210에 따라서, MS를 측정하였다. 등양장기제작 펄트텐션테스터를 사용하여, 폴리프로필렌을 230℃에서 가열하고, 용융 폴리프로필렌을 압출속도 15mm/분으로 토출하고, 스트랜드로 하고, 이 스트랜드를 6.5m/분의 속도로 거울 때의 장력을 측정하고, 용융장력(MS)으로 하였다.

(2) 펄트클로우레이트(MFR)

JIS K6758에 나타내는 폴리프로필렌 시험방법(230℃, 2.16kgf)에 따라서 측정하였다.

(3) 트루톤비

유입압력 손실법을 사용하며, Cogswell의 이론[Polymer Engineering Science, 12, 64(1972)]으로부터 이하의 조건으로 측정을 수행하였다.

장치 : 트윈캐필러리·레오메터 RH-2200형(Rosand사 제작)

온도 : 230℃

모관사이즈 : 다이/1.0mm φ × 16mm

오리피스/1.0mm φ × 0.25mm

전단속도 : 10s⁻¹ 부근~1800s⁻¹ 부근

신장변형속도 : 2s⁻¹ 부근~180s⁻¹

각 시료는 230℃에서 장치로 세트·충전하고, 3분간 유지하였다. 또한, 재충전하고, 3분간 유지시킨 후, 측정을 개시하였다.

Cogswell의 이론에 의하면, 유입 때에 모관입구에서 발생하는 압력손실(ΔP_{en})은 전단점도와 신장점도를 사용하여 다음식과 같이 나타낸다.

$$\Delta P_{en} = \frac{4\sqrt{2}}{3(n+1)} \gamma_a (\eta_s \eta_e)$$

여기서, η_e : 신장점도, η_s : 전단점도, γ_a : 전단속도이다. 또, n 은 지수법칙($\sigma_s = k\gamma_s^n$, σ_e : 전단 응력)에 있어서의 유출지수이다.

트윈캐필러리·레오메터에서는 길이가 다른 2개의 모관에서 동시 측정한 것에 의해 어느 전단속도에서의 전단점도, ΔP_{en}를 동시계 구할 수 있으므로, 신장점도 η_e 는 다음식에 의해 구할 수 있다.

$$\eta_e = \frac{9(n+1)^2}{32\eta_s} \left| \frac{\Delta P_{en}}{\gamma_a} \right|^2$$

$$e = \frac{4\eta_s \gamma_a^2}{3(n+1)\Delta P_{en}}$$

여기서, e : 신장응력이다. 얻어진 신장점도-신장변형속도 곡선, 전단점도-전단속도 곡선을 각각 지수관계로서 근사하고, 이들의 계수를 사용하여, 변형속도 60s⁻¹에서의 $\eta_e(60)$, $\eta_s(60)$ 를 구하였다. 이것에 의해, 다음식에 의해 변형 속도 60s⁻¹에서의 트루톤비(동일 변형속도에서의 η_e 와 η_s 의 비)를 산출하였다.

$$[\eta]_{\text{THF}} = \frac{\eta_{\text{sp}}(60)}{C(60)}$$

(4) 메소펜타드 분율(m m m)

폴리프로필렌을 o-디클로로벤젠-D6에 용해시켜, JEOL제작 JNM-6X270 장치를 사용하고, 공명주파수 67.93MHz 로 ¹³C-NMR을 측정하였다. 얻어진 스펙트럼의 귀속 및 메소펜타드 분율의 계산에 관해서는 T. Hayashi가 수행한 방법(Polymer, 29, 138~143(1998)) 에 기초하여, 메틸기 유래의 스펙트럼에 관해서, m m m 피크를 21.855ppm으로서, 각 피크의 귀속을 수행하고, 피크면적을 구하여 메틸기 유래 전체 피크 면적에 대한 비율을 백분율로 표시하였다. 상세한 측정조건은 이하와 같다.

측정농도 : 15~20wt%

측정용매 : o-디클로로벤젠(90wt%)/벤젠-D6(10wt%)

측정온도 : 120~130℃

공명 주파수 : 67.93MHz

펄스폭 : 10μ초(45도 펄스)

펄스반복시간 : 7.091초

데이터점 : 32K

적산회수 : 8168

측정모드 : 노이즈디커플링

(5) 열량, F2값, F5값

25℃에서의 열량, F2값, F5값은 오리엔텍 가부시끼가이샤 제작 필름 강신도 측정장치(AMF/RTA-100)를 사용하고, 65X의 RH로 측정하였다. 샘플을 측정방향 : 15cm, 측정방향과 직각의 방향 : 1cm 사이드로 절단하고, 원래길이 50mm, 인장강도 300mm/분으로 신장하고, 열량은 JIS-Z1702로 규정된 방법에 따라서 측정하였다. 또, F2값, F5값은 각각 신도 2%, 5%에 대한 시료에 있어서 응력을 측정하였다. 또, 80℃ 등의 고온에서 측정을 수행할 때, 콘드 가가꾸 가부시끼가이샤 제품 고정온도 상온조를 장착하고, 상기와 동일한 조건으로 측정하였다.

(6)파이브릴 구조관찰

원자간력 현미경(AFM)을 사용하여 이하의 조건으로 화상의 종방향과 샘플의 길이방향이 일치하도록 샘플을 설치하여 측정을 수행하였다. 또, 측정에 있어서는 화상이 희미해지지 않도록 게인(gain), 진폭 등의 각 조건을 적당 조절하고, 그것에서도 화상이 희미해질 때에는 캔틸레버를 적당교환하였다. 필름의 장소를 변경하여, 사방 1μm(또는 5μm 또는 10μm)인 시야에서 측정을 5회 수행하고, 얻어진 화상 전체에 폭 40nm 이상의 종파이브릴이 사방 10μm인 화상에 있어서, 폭방향으로 평행한 2변을 통과시킨 것을 A, 사방 5μm인 화상에 있어서, 폭방향으로 평행한 2변을 통과시킨 것을 B, 사방 1μm인 화상에 있어서, 폭방향으로 평행한 2변을 통과시킨 것을 C, 폭 40nm 이상의 종파이브릴이 관찰되지 않았던 것을 x로써, 평가하였다. 또, 각 화상에서 관찰된 폭 40nm 이상의 종파이브릴의 수, 폭을 계속하고, 그것의 평균값을 그 샘플의 종파이브릴의 수, 폭으로 하였다. 또, 측정은 필름의 양면에 관해서 수행되는 것이 바람직하지만, 어느 하나의 한쪽면에만 관해서 수행하여도 좋다.

장치 : NanoScope III AFM(Digital Instruments 가부시끼가이샤 제작)

캔틸레버 : 실리콘 단결정

주사모드 : 태핑모드

주사범위 : 1μm × 1μm, 5μm × 5μm, 10μm × 10μm

주사속도 : 0.3Hz

(7) 이소탁틴인덱스(II)

폴리프로필렌을 60℃ 이하의 온도의 n-헵탄으로 2시간 압출하고, 폴리프로필렌 종의 첨가물을 제거한다. 그 후, 130℃에서 2시간 진공건조한다. 이것으로부터 중량W(mg)의 시료를 취하고, 속습렛 압출기에 넣고 비등 n-헵탄으로 12시간 압출한다. 다음에, 이 시료를 꺼내고, 마세론으로 충분히 세정시킨 후, 130℃에서 6시간 진공건조하고, 그 후 상온까지 냉각하고, 중량W'(mg)를 측정하여, 다음식으로 구하였다.

$$II = (W'/W) \times 100(\%)$$

(8)고유점도([η])

135℃의 테트라린 중에 용해시킨 폴리프로필렌에 관하여, 삼정동압화학(주) 제품의 오스트 왈드 점도계를 사용하여 측정하였다.

(9)유리전이온도(Tg)

Seiko Instruments사 제작의 열분석 장치 RDC 220형에 샘플중량 5mg으로서 알루미늄편에 봉입하여, 장전

하고, 20℃/분의 속도로 승온하고, 얻어진 열탈곡선으로부터 동일사 제작 열분석 시스템 SSC5200의 내장 프로그램을 사용하여, 유리전이의 개시점을 유리전이온도(Tg)로 하였다.

(10) 브롬가

JIS K-2543-1979에 준하여, 측정하였다. 시료유: 100g 중의 불포화 성분에 부가되는 브롬의 g수로 나타낸다.

(11) 열수축률

측정 방법을 길이방향 및 폭방향으로서, 필름으로부터 시료 길이 260mm, 폭 10mm로 샘플링하고, 원치수(L₀)로서, 200mm의 위치에 마크를 넣었다. 이 샘플의 하단에 3g의 하중을 걸고, 120℃의 열중 순환오븐 중에서 15분간 열처리한 후, 실온 중에 꺼내고, 샘플에 마크한 길이(L₁)를 측정하였다. 이 때, 열수축률은 다음식에 의해 구해진다. 각 방향(길이방향, 폭방향)에 관해서, 상기 조작을 수행하고, 길이방향과 폭방향의 열수축률의 합을 구하였다.

$$\text{열수축률}(X) = 100 \times (L_0 - L_1) / L_0$$

(12) 중심선 평균 표면조도(Ra)

JIS B0601에 따라서, 측정식 표면조도계를 사용하여 측정하였다. 또, 소반 연구소(주) 제작, 고정도 박막 단차 측정기(형식:ET-30 HK)를 사용하고, 측정경 원추형0.5μmR, 하중 16mg, 컷오프는 0.08mm로 하였다.

이 때, 중심선 평균 표면조도(Ra)는 조도 곡선으로부터 그 중심선의 방향에 측정 길이 L의 부분을 빼내고, 이 빼낸 부분의 중심선을 X축, 종방향을 Y축으로 하고, 조도 곡선을 y=f(x)로 나타낼 때, 다음식에 의하여, 구해진 값을 μm로 나타낸 것을 말한다.

$$Ra = \frac{1}{L} \int |f(x)| dx$$

(13) 피복층 두께, 금속증착층 및 금속산화물 형성 층의 두께

투과형 전자현미경(TEM)을 사용하고, 필름 단면 구성 관찰을 수행하고, 적층두께 및 두께 구성을 측정하였다.

(14) 필름의 표면광택도

JIS Z8741법에 기초하여, 스가시험기 제작 디지털변각 광택도계 U6V

-50를 사용하여, 60도 경면 광택도로서 구하였다.

(15) 금속증착 필름의 표면광택

금속증착 이축연신 폴리프로필렌 필름을 연속식 진공증착장치에 장전하고, 전자빔 가열방식의 증발원으로 부터 알루미늄을 증발시키고, 필름을 연속적으로 주행시키면서, Macbeth사 제작 광학농도계(TR927)를 사용하여 측정한 광학농도(-log(광선투과율))가 1.9~2.1의 범위로 알루미늄을 증착시켰다. 이 금속증착 필름의 금속증착면측 JIS Z8741에 기초하여 측정하고, 표면 광택을 구하였다.

(16) 접착강도

금속증착된 이축연신 폴리프로필렌 필름의 표층과 피복층의 접착강도는 피복층면에 20μm두께의 이축배향 폴리프로필렌 필름(도레이 가부시끼가이샤 제작 S645)를 폴리우레탄계 접착제를 사용하여 적층시키고, 40℃에서 48시간 방치 후, 15mm폭으로 동양철도원제작 텐실론을 사용하여, 박리속도 10cm/분으로 90도 박리에 의해 측정하였다. 또, 금속증착층 및 금속산화물 증착층과 금속증착용 폴리프로필렌 필름과의 접착강도는 금속증착층 및 금속산화물 증착층 면에 상기와 동일하게 20μm두께의 이축배향 폴리프로필렌 필름(도레이 가부시끼가이샤 제작 S645)를 폴리우레탄계 접착제를 사용하여 적층시켜 상기와 동일한 방법으로 측정하였다.

(17) 산소투과율

금속증착 이축연신 폴리프로필렌 필름의 금속증착을 수행한 면에, 폴리프로필렌제의 접착필름(3M사 제작, Scotchmark, 40μm두께)을 적층시키고, MOCON/Modern Controls사 제작의 산소 투과율 측정 장치 Oxtran 2/20를 사용하고, 온도 23℃, 습도 0%RH의 조건에서 측정하였다.

(18) 수증기 투과율

이축연신 폴리프로필렌 필름 단체에 관해서는 MOCON/Modern Controls사 제작의 수증기 투과율 측정 장치 PERMATRAN-W3/30를 사용하고, 온도 40℃, 습도 90% RH의 조건에서 측정하였다. 금속증착 이축연신 폴리프로필렌 필름에 관해서는 금속증착을 수행한 면에, 폴리프로필렌제의 접착 필름(3M사 제작, Scotchmark, 40μm두께)을 적층시키고, 상기 조건으로 측정하였다.

(19) 실효연신배율

솔릿형상의 구금으로부터 압출하고, 금속드럼에 감아서, 시트 상으로 냉각고화시킨 미연신 필름에 길이 1cm 사방의 노금을 각각의 변이 필름의 길이방향, 폭방향으로 평행하게 되도록 각인시킨 후, 연신·권취를 수행하여, 얻은 필름의 노금의 길이(cm)를 측정하고, 이것을 길이방향·이것을 길이방향·폭방향의 실효연신배율로 하였다.

(20) 이차가공성

길이 1000 μ m, 두께 15 μ m의 본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름, 또는 금속증착 이축연신 폴리프로필렌 필름에, 두께 20 μ m의 미연신 폴리프로필렌 필름을(금속증착 이축연신 폴리프로필렌 필름의 경우는 금속증착을 수행한 면의 반대면의 면에)라미네이트로서 식품 포장용 필름으로 하였다. 상기 필름을 미연신 폴리프로필렌 필름 용이 내측으로 되도록 하여, (주)후지카카이 제작의 중형 필로포장기(FW1 FW-77)를 사용하여, 필름을 통형상에 삽입하여, 주머니를 제작하였다.

그 때, 필름에 불균열이나 신장 등이 들어가지 않고, 주머니 제작품의 형상이 좋은 것을 ○로 하고, 필름의 길이방향의 영률이 저하되거나, 탄력이 저하되기 때문에 신장되거나, 합성이 떨어지거나, 열수축율이 크기 때문에 불균열이 들어간 주머니 제작품의 형상이 악화된 것을 ×로서 평가하였다.

(실시예)

본 발명을 실시예에 기초하여, 설명한다. 또, 소망의 두께의 필름을 얻기 위해서는 특히 일탈이 없는 한, 압출기의 회전수와 냉각 드럼의 주축을 소정의 값으로 조절하였다.

실시예1

용융장력(MS)이 1.5cN, 멜트플로우레이트(MFR)이 2.3g/10분, 메소펜타드분율(m m m m)이 92%, 이소타틱인덱스(II)가 96%인 공지의 폴리프로필렌에 용융장력(MS)이 20cN, 멜트플로우레이트(MFR)이 3g/10분, 메소펜타드분율(m m m m)이 97%, 이소타틱인덱스(II)가 96.5%이고, 상기 식(1)의 용융장력(MS)과 멜트플로우레이트(MFR)의 관계를 만족시키는 장쇄 분기를 갖는 고휘용 장력 폴리프로필렌(HMS-PP)을 10중량%의 비율로 첨가 혼합한 폴리프로필렌 90중량%에, 폴리프로필렌에 상용하고, 연신 시에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제로서, 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 석유수지인, Tg 80 $^{\circ}$ C, 브롬가 3cg/g, 수첨가 99%의 폴리디시클로펜타디엔을 10중량% 첨가 혼합한 수지 100중량부에, 가교 유기입자로서, 평균입경 2 μ m의 폴리메타크릴산계 중합체의 가교입자(가교 PMMA)를 0.15중량부 첨가하고, 대전방지제로서, 글리세린지방산 에스테르와 알킬디에탄올아민지방산 에스테르를 1:1의 비율로 혼합하여 0.8중량부 첨가하고, 이축압출기에 공급하여 240 $^{\circ}$ C에서 거트형상으로 압출하고, 20 $^{\circ}$ C의 수중에 통과시켜 냉각하여 첨카터로 3mm길이로 컷한 후, 100 $^{\circ}$ C에서 2시간 건조시킨 것을 일축압출기에 공급하여 260 $^{\circ}$ C에서 용융시켜, 여과 필터로 거른 후에 슬릿형상 구멍으로부터 압출하여, 25 $^{\circ}$ C의 금속드럼에 감아서 시트형상으로 성형하였다.

이 시트를 135 $^{\circ}$ C에서 보전된 물에 통과시켜 예열시키고, 140 $^{\circ}$ C로 유지 주축자를 설치한 롤사미로 통과시켜, 길이방향으로 8배 연신하여 즉시 실온에서 냉각한다. 계속하여, 이 연신 필름을 텐터로 도입하여 165 $^{\circ}$ C에서 예열하고, 160 $^{\circ}$ C에서 폭방향으로 7배 연신하고, 이어서, 폭방향으로 6%의 이완을 부여하면서, 160 $^{\circ}$ C에서 열고정시킨 후, 냉각하여 권취하고, 두께 15 μ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

얻은 필름의 원료조성과 필름특성의 평가결과를 정리하여, 표 1,2에 나타낸다. 얻은 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에, 치수안정성, 방습성, 이차가공성이 우수하였다.

실시예2

실시예 1에 있어서, 길이방향의 연신배율을 10배로 늘린 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15 μ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 실시예2로 하였다.

결과를 표1,2에 나타낸다. 얻은 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에, 치수안정성, 방습성, 이차가공성이 우수하였다.

실시예3

실시예1에 있어서, 장쇄분기를 갖는 HMS-PP의 혼합비율을 5중량%, 폴리디시클로펜타디엔의 첨가량을 3중량%로 하고, 길이방향으로 8배, 폭방향으로 8배 연신한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15 μ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 실시예3으로 하였다.

결과를 표1,2에 나타낸다. 얻은 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에, 치수안정성, 방습성, 이차가공성이 우수하였다.

실시예4

실시예3에 있어서, 장쇄분기를 갖는 HMS-PP의 혼합비율을 3중량%로 한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15 μ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 실시예4로 하였다.

결과를 표1,2에 나타낸다. 얻은 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에, 치수안정성, 방습성, 이차가공성이 우수하였다.

실시예5

실시예1에 있어서, 폴리프로필렌에 상용하고, 연신 시에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제로서, 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 테르펜수지인, Tg 75 $^{\circ}$ C, 브롬가 4cg/g, 수첨을 99%의 β -피넨을 5중량% 혼합하고, 길이방향으로 9배, 폭방향으로 7배 연신한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15 μ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 실시예5로 하였다.

결과를 표1,2에 나타낸다. 얻은 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에, 치수안정성, 방습성, 이차가공성이 우수하였다.

실시예6

용융장력(MS)이 20cN, 멜트플로우레이트(MFR)가 3g/10분, 메소펜타드 분율(m m m m)이 97%, 이소타틱인덱스(II)가 96.5%로서, 용융장력(MS)과 멜트플로우레이트(MFR)가 하기 식

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.82$$

을 만족시키고, 장쇄분기를 갖는 HMS-PP 85중량%에, 폴리프로필렌에 상용하고, 연신 시에, 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제로서, 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 테르펜수지인, Tg 75℃, 브롬가 3cg/g, 수첨을 99%의 수첨 β-디펜텐을 15중량% 혼합한 수지 조성물 100중량부에, 가교 유기입자로서, 평균입경 1μm의 폴리스티렌계 중합체의 가교입자(가교 PS)를 0.15중량부 첨가하고, 대전방지제로서, 글리세린지방산 에스테르와 알릴디에탄올아민지방산 에스테르를 1:1의 비율로 혼합하여 0.8중량부 첨가하고, 미속압출기에 공급하여 240℃에서 거트형상으로 압출하고, 20℃의 수중에 통과시켜 냉각하여 현카터로 3mm 길이로 컷한 후, 100℃에서 2시간 건조한 것을 압출압출기에 공급하여 260℃에서 용융시키고, 여과 필터로 거른 후에 습탕형상 구급으로부터 압출하여, 30℃의 급속드럼에 말아서 시트형상으로 성형하였다.

이 시트를 133℃로 보전된 물에 통과시켜 예열시키고, 138℃에서 유지주속차를 설치한 롤사이로 통과시켜, 길이방향으로 8배 연신하여 즉시 실온에서 냉각하였다. 계속하여, 이 연신 필름을 텐터로 도입하여 163℃에서 예열하고, 160℃에서 폭방향으로 8배 연신하고, 이어서, 폭방향으로 8%의 이완을 부여하면서, 160℃에서 열고정시킨 후, 냉각하여 권취하고, 두께 15μm의 미속연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

결과를 표1,2에 나타낸다. 얻은 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에, 치수안정성, 방습성, 미차가공성이 우수하였다.

실시예7

용융장력(MS)이 1.5cN, 엘트플로우레이트(MFR)가 2.3g/10분, 메소펜타드분율(m m m m)이 92%, 이소타락틱인덱스(II)가 96%인 공지의 폴리프로필렌에 용융장력(MS)이 20cN, 엘트플로우레이트(MFR)가 3g/10분, 메소펜타드 분율(m m m m)이 97%, 이소타락틱인덱스(II)가 96.5%로서, 상기 식(1)의 용융장력(MS)과 엘트플로우레이트(MFR)의 관계를 만족시키는 장쇄 분기를 갖는 HMS-PP를 5중량%의 비율로 첨가 혼합한 폴리프로필렌 80중량%에, 폴리프로필렌에 상용하고, 연신 시에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제로서, 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 테르펜수지인, Tg 75℃, 브롬가 4cg/g, 수첨을 99%의 β-피넨과 Tg 75℃, 브롬가 3cg/g, 수첨을 99%의 수첨 β-디펜텐 수지의 혼합물을 20중량% 혼합하고, 길이방향으로 11배, 폭방향으로 8배 연신한 것 이외는, 실시예6과 동일한 조건으로 제작한 두께 15μm의 미속연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

결과를 표1,2에 나타낸다. 얻은 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에, 치수안정성, 방습성, 미차가공성이 우수하였다.

실시예8

실시예3에 있어서, HMS-PP로서, 용융장력(MS)이 15cN, 엘트플로우레이트(MFR)가 2.0g/10분, 메소펜타드 분율(m m m m)이 96.5%, 이소타락틱인덱스(II)가 97%로서, 상기 식(1)의 용융장력(MS)과 엘트플로우레이트(MFR)의 관계를 만족시키는 장쇄 분기를 갖는 HMS-PP를 사용한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15μm의 미속연신 폴리프로필렌 필름을 실시예8로 하였다.

결과를 표1,2에 나타낸다. 얻은 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에, 치수안정성, 방습성, 미차가공성이 우수하였다.

실시예9

실시예3에 있어서, HMS-PP로서, 용융장력(MS)이 30cN, 엘트플로우레이트(MFR)가 2.1g/10분, 메소펜타드 분율(m m m m)이 97%, 이소타락틱인덱스(II)가 97%로서, 용융장력(MS)과 엘트플로우레이트(MFR)가 하기 식

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.82$$

를 만족시키는 장쇄분기를 갖는 HMS-PP를 사용한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15μm의 미속연신 폴리프로필렌 필름을 실시예9로 하였다.

결과를 표1,2에 나타낸다. 얻은 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에, 치수안정성, 방습성, 미차가공성이 우수하였다.

실시예10

실시예5에 있어서, 장쇄분기를 갖는 HMS-PP의 혼합비율을 20중량%로 하고, 폴리프로필렌에 상용하고, 연신 시에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제로서, 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 석유수지인, Tg 80℃, 브롬가 0.3cg/g, 수첨을 99%의 폴리디시클로펜타디엔을 사용한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15μm의 미속연신 폴리프로필렌 필름을 실시예10으로 하였다.

결과를 표1,2에 나타낸다. 얻은 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에, 치수안정성, 방습성, 미차가공성이 우수하였다.

실시예11

실시예10에 있어서, HMS-PP의 혼합비율을 30중량%로 한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15μm의 미속연신 폴리프로필렌 필름을 실시예11로 하였다.

결과를 표1,2에 나타낸다. 얻은 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에, 치수안정성, 방습성, 미차가공성이 우수하였다.

실시예12

실시예10에 있어서, HMS-PP의 혼합비율을 50중량%로 한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15μm의 미속연신 폴리프로필렌 필름을 실시예12로 하였다.

결과를 표1,2에 나타낸다. 얻은 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에

치수안정성, 방습성, 이차가공성이 우수하였다.

실시예13:

실시예1에 있어서, HMS-PP로서, 용융장력(MS)이 1cN, 엘트플로우레이트(MFR)가 10g/10분, 메소펜타드 분율(m m m m)이 98%, 이소탁틱인덱스(II)가 98.5%인, 장쇄분기를 갖는 HMS-PP를 사용한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15mm의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 실시예13로 하였다.

결과를 표1,2에 나타낸다. 얻은 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에 치수안정성, 방습성, 이차가공성이 우수하였다.

실시예14:

실시예1에 있어서, 용융장력(MS)이 1.1cN, 엘트플로우레이트(MFR)가 3g/10분, 메소펜타드 분율(m m m m)이 97.5%, 이소탁틱인덱스(II)가 98%인 공지의 폴리프로필렌에 HMS-PP를 10중량% 첨가한 폴리프로필렌을 사용하고, 길이방향으로 9배, 폭방향으로 9배 연신한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15mm의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 실시예14로 하였다.

결과를 표1,2에 나타낸다. 얻은 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에 치수안정성, 방습성, 이차가공성이 우수하였다.

실시예15:

실시예3에 있어서, 용융장력(MS)이 1.2cN, 엘트플로우레이트(MFR)가 2.7g/10분, 메소펜타드 분율(m m m m)이 96%, 이소탁틱인덱스(II)가 98%인 공지의 폴리프로필렌에 HMS-PP를 5중량% 첨가한 폴리프로필렌을 사용한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15mm의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 실시예15로 하였다.

결과를 표1,2에 나타낸다. 얻은 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에 치수안정성, 방습성, 이차가공성이 우수하였다.

[illegible]

[표 2]

	25°C에서 가교입자 농도 (GPa)	25°C에서 가교입자 농도 (GPa)	25°C 가교 (%)	25°C에서 가교입자 농도 (GPa)	25°C에서 가교입자 농도 (GPa)	80°C에서 가교입자 농도 (GPa)	80°C에서 가교입자 농도 (GPa)	80°C 가교 (%)	120°C에서 가교입자 농도 (GPa)	120°C에서 가교입자 농도 (GPa)	120°C에서 가교입자 농도 (GPa)	가교 농도 (GPa)	가교 농도 (GPa)
1	3.7	4.2	0.47	60	0.2	0.59	0.85	0.48	3.3	0.6	3.9	0.4	○
2	4.3	3.5	0.55	72	103	0.85	0.68	0.53	4.0	1.0	5.0	0.7	○
3	0.1	3.5	0.47	48	64	0.50	0.48	0.51	3.0	0.5	3.5	1.2	○
4	2.7	3.8	0.42	43	55	0.45	0.50	0.47	3.1	0.6	3.7	1.3	○
5	3.6	3.7	0.48	38	0.7	0.58	0.55	0.51	3.0	0.7	3.7	1.0	○
6	4.0	3.7	0.52	61	0.2	0.67	0.70	0.40	2.9	0.7	3.0	0.6	○
7	5.2	4.7	0.53	80	115	0.80	0.75	0.52	4.7	1.5	5.7	0.5	○
8	2.9	3.8	0.43	45	58	0.47	0.50	0.45	2.5	0.6	3.1	1.2	○
9	3.5	3.3	0.51	50	74	0.53	0.48	0.52	3.1	0.5	3.0	1.1	○
10	3.4	3.5	0.49	51	63	0.56	0.50	0.53	3.0	0.5	3.5	1.0	○
11	3.3	3.6	0.48	50	63	0.57	0.52	0.52	2.9	0.5	3.4	1.0	○
12	3.1	3.1	0.50	47	60	0.60	0.53	0.53	2.8	0.4	3.3	0.9	○
13	2.8	3.7	0.41	41	53	0.42	0.44	0.47	3.0	1.0	4.0	0.8	○
14	3.6	4.2	0.48	63	79	0.76	0.85	0.55	1.6	0.3	1.9	0.5	○
15	3.3	4.0	0.45	53	85	0.65	0.68	0.50	1.5	0.2	1.7	1.2	○

비교예1

용융장력(MS)이 1.5cN, 멜트플로우레이트(MFR)가 2.39/10분, 메소펜타드 분율(0.0000)이 92%, 이소락틱 인덱스(11)가 96%로서, 상기 식(2)의 용융장력(MS)과 멜트플로우레이트(MFR)의 관계식을 만족시키지 않는 공지의 폴리프로필렌 단체 100중량부에, 가교 유기입자로서, 평균입경 2μm의 폴리메타크릴산계 중합체의 가교입자(가교 PMMA)를 0.15중량부 첨가하고, 대전방지제로서, 글리세린지방산 에스테르와 알릴디에탄올 아민지방산 에스테르를 1:1의 비율로 혼합하여 0.8중량부 첨가한 것을 밀착압출기에 공급하여 260°C로 용융시키고, 여과 필터로 거른 후에 슬릿형상 구멍으로부터 압출하여, 25°C의 금속드럼에 감아서 시트형상으로 성형하였다.

이 시트를 130℃에서 보전된 용에 통과시켜 예열시키고, 135℃에서 유지주속차를 설치한 용사이로 통과시켜, 길이방향으로 5배 연신하여 즉시 실온에서 냉각한다. 계속하여, 이 연신 필름을 텐터로 도압하여 165℃에서 예열하고, 160℃에서 폭방향으로 10배 연신하고, 이어서, 폭방향으로 7%의 이완을 부여하면서, 160℃에서 열고장시킨 후, 냉각하여 권취한, 두께 15 μ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

결과를 표3,4에 나타낸다. 얻은 필름은 길이방향의 영률이 낮고, 항장력성이 불충분하고, 방습성, 이치가 공성이 열악하였다.

비교예2

비교예1에 있어서, 종방향의 연신배율을 7배로 늘린 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15 μ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 비교예2로 하였다.

결과를 표3,4에 나타낸다. 횡연신할 때에 찢어짐이 다발하기 때문에, 만족한 필름이 얻어지지 않았다.

비교예3

비교예1에 있어서, 용융장력(NS)이 1.1cN, 멜트플로우레이트(MFR)가 .3g/10분, 메소펜타드 분율(m m m m)이 97.5%, 이소타틱인덱스(II)가 99%인 공지의 폴리프로필렌 단체를 사용한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15 μ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 비교예3으로 하였다.

결과를 표3,4에 나타낸다. 얻어진 필름은 용융상태로부터 냉각 드럼에 감을 때, 가장자리가 말아 올라가기 때문에, 종연신에서 시트가 자주 끊어졌다. 또, 횡연신할 때에도 찢어짐이 발생하고, 횡연신할 때의 찢어짐이 산발하여, 전체로서 제막성이 악화하고, 공업적으로 생산할 수 없는 필름이었다.

비교예4

비교예1에 있어서, 용융장력(NS)이 0.6cN, 멜트플로우레이트(MFR)가 .6g/10분, 메소펜타드 분율(m m m m)이 99.8%, 이소타틱인덱스(II)가 99.5%인 공지의 폴리프로필렌 단체를 사용한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15 μ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 비교예4로 하였다.

결과를 표3,4에 나타낸다. 횡연신할 때의 찢어짐이 다발하기 때문에, 만족한 필름이 얻어지지 않았다.

비교예5

비교예1에 있어서, 폴리프로필렌 단체 97중량%에, 폴리프로필렌에 상용하고, 연신 시에 가소화 효과를 구비할 수 있는 첨가제로서, 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 석유수지인, Tg 80℃, 브롬가 3cs/g, 수침율99%의 폴리디시클로펜타디엔을 3중량% 혼합하고, 길이방향으로 5배, 폭방향으로 9배 연신한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15 μ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 비교예5로 하였다.

결과를 표3,4에 나타낸다. 얻은 필름은 길이방향의 영률이 낮고, 항장력성이 불충분하고, 이치가공성도 떨어졌다.

비교예6

실시예5에 있어서, 길이방향으로 7배, 폭방향으로 8배 연신한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15 μ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 비교예6으로 하였다.

결과를 표3,4에 나타낸다. 횡연신할 때의 찢어짐이 산발하고, 충분한 길이의 필름을 채취할 수 없어서 공업적으로 생산할 수 없는 필름이었다.

비교예7

실시예5에 있어서, 길이방향의 연신배율을 8배 더 늘린 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15 μ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 비교예7로 하였다.

결과를 표3,4에 나타낸다. 횡연신할 때의 찢어짐이 다발하기 때문에, 만족한 필름이 얻어지지 않았다.

비교예8

비교예5에 있어서, 폴리디시클로펜타디엔의 첨가량을 10중량%로 한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15 μ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 비교예8로 하였다.

결과를 표3,4에 나타낸다. 얻은 필름은 80℃에서의 길이방향의 영률이 낮고, 항장력성이 불충분하고, 치수안정성, 이치가공성에도 열악하였다.

비교예9

비교예8에 있어서, 길이방향으로 8배, 폭방향으로 7배 연신한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15 μ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 비교예9로 하였다.

결과를 표3,4에 나타낸다. 횡연신 할 때의 찢어짐이 산발하고, 충분한 길이의 필름을 채취할 수 없어서, 공업적으로 생산할 수 없는 필름이었다.

비교예10

비교예8에 있어서, 길이방향의 연신배율을 9배 더 늘린 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15 μ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 비교예10으로 하였다.

결과를 표3,4에 나타낸다. 횡연신할 때의 찢어짐이 다발하기 때문에, 만족한 필름이 얻어지지 않았다.

비교예11

실시예6에 있어서, 상기 식(1)의 용융장력(NS)과 멜트플로우레이트(MFR)의 관계식을 만족시키는 장쇄분기

를 갖는 HPS-PP단체를 사용하여, 길이방향으로 5배, 폭방향으로 11배 연신한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15 μ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 비교예11으로 하였다.

결과를 표3,4에 나타낸다. 얻은 필름은 길이방향의 영률이 낮고, 항장력성이 불충분하고, 이차가공성이 열악하였다.

비교예12

실시에5에 있어서, 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 석유수지 대신에 폴리프로필렌과의 상용성이 약화하는 극성기로서 카르복실기를 함유한 Tg 39℃에서, 브롬가 15cg/g의 미수첨의 검로진(gum rosin)을 첨가하고, 길이방향으로 5배, 폭방향으로 11배 연신한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15 μ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 비교예12로 하였다.

결과를 표3,4에 나타낸다. 얻은 필름은 길이방향의 영률이 낮고, 항장력성이 불충분하고, 이차가공성이 열악하였다.

비교예13

비교예1에 있어서, 길이방향으로 8배 연신하고, 냉각 후 그대로 권취한 두께 15 μ m의 중일축연신 폴리프로필렌 필름을 비교예13으로 하였다.

결과를 표3,4에 나타낸다. 얻은 필름은 길이방향으로 찢어지기 쉽고, 필름의 취급성이 현저하게 떨어진다는 점에서, 이차가공성이 열악하였다.

[H 3]

[illegible]

[표 4]

	25°C 이하 가소분 (GPa)	25°C 이하 가소분 (GPa)	25°C 연신율 (%)	25°C 이하 오일 저항성 오일 저항성 (MPa)	25°C 이하 오일 저항성 오일 저항성 (MPa)	80°C 이하 오일 저항성 (GPa)	80°C 이하 오일 저항성 (GPa)	80°C 연신율 (%)	120°C 이하 가소분 (%)	120°C 이하 가소분 (%)	120°C 이하 가소분 (%)	수축률 (g/m ² /d /0.1mm)	비고
1	1.0	0.7	0.30	33	40	0.30	0.60	0.33	4.0	2.0	5.0	1.5	x
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	2.1	4.0	0.34	38	42	0.25	0.55	0.31	3.8	1.2	5.0	1.3	x
6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	2.6	4.5	0.37	42	51	0.30	0.45	0.40	4.0	1.5	5.5	0.9	x
9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	1.2	2.1	0.45	41	50	0.21	0.25	0.40	1.5	0.5	2.0	2.2	x
12	1.9	4.2	0.51	37	44	0.25	0.30	0.31	3.1	1.7	4.8	2.3	x
13	2.7	1.1	0.71	43	57	0.40	0.55	0.73	4.0	-0.5	3.5	1.3	x

표 1~4에서, 본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름이, 상기 식(1)의 용융장력(MS)과 멜트플로우레이트(MFR)의 관계식을 만족시키는 폴리프로필렌을 함유하거나, 또는 상기 식(2)의 용융장력(MS)과 멜트플로우레이트(MFR)의 관계식을 만족시키는 폴리프로필렌 필름으로 이루어지고, 또한 폴리프로필렌에 상용하고, 연신 시에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제의 1종 이상을 함유하는 것에 의해, 항장력성이 우수함과 동시에 치수안정성, 발습성이 우수한 필름으로 할 수 있다. 또, 이와 같은 우수한 특성을 갖는 필름을 발음의 중-중 순차 이축연신기를 사용하여, 찢어짐 등의 공정 불량 없이, 안정하게 제작할 수 있다.

실시예 16:

트루톤비가 12, 메소펜타드 분율(m m m m)이 92%, 이소타틱인덱스(II)가 96%, 용융장력(MS)이 1.5cN, 멜

트루클로로에이트(MFR)가 2.3g/10분인 공지의 폴리프로필렌에 트루클로비가 50, 메소펜타드 분율(m m m m)이 92%, 이소타락틱인덱스(II)가 96.5%, 용융장력(MS)이 20cN, 엘트클로로에이트(MFR)가 3g/10분인 장쇄분기를 갖는 고휘용 장력 폴리프로필렌(HMS-PP)5중량%의 비율로 첨가혼합한 폴리프로필렌 90중량%에, 폴리프로필렌에 상용하고, 연신 등에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제로서, 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 석유수지인, Tg 80℃, 브롬가 3cg/g, 수침을 99%의 폴리디시클로펜타디엔을 10중량% 첨가혼합한 수지 100중량부에, 가교 유기입자로서, 평균입경 2 μ m의 폴리메타크릴산계 중합체의 가교입자(가교 PMMA)를 0.15중량부 첨가하고, 대전방지제로서, 글리세린지방산에스테르와 알릴디에탄올아민지방산에스테르를 1:1의 비율로 혼합하여 0.8중량부 첨가하고, 이축연신기에 공급하여 240℃에서 거트상으로 압출하고, 20℃의 수침을 통과하여 냉각하여 철펜터로 3mm길이를 컷한 후, 100℃에서 2시간 건조한 철펜을 압출압출기에 공급하여 260℃에서 용융시키고, 여과 필터로 거른 후에 슬릿형상 구멍으로부터 압출하고, 25℃의 급속도법에 감아서 시트형상으로 형성하였다.

이 시트를 135℃에서 보존된 롤에 통과시켜 예열하고, 140℃에서 유지주속차를 설치한 롤사이로 통과시키고, 길이방향으로 9배 연신하여 즉시 실온에서 냉각한다. 계속해서, 이 연신 필름을 텐더로 도입하여 165℃에서 예열하고, 160℃에서 폭방향으로 8배 연신하고, 이어서, 폭방향으로 8%의 이완을 주면서, 160℃에서 열고정을 한 후, 냉각하여 권취한 두께 15 μ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

얻어진 필름의 원료조성과 필름 특성 평가결과를 정리하여 표5.6에 나타내었다. 얻은 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에 치수안정성, 방습성, 이차가공성이 우수하였다.

실시예17

실시예16에 있어서, 길이방향의 연신배율을 11배로 늘린 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15 μ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 실시예17로 하였다.

결과를 표5.6으로 나타낸다. 얻어진 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에 치수안정성, 방습성, 이차가공성이 우수하였다.

실시예18

실시예1에 있어서, 연신 시에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제로서, 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 테레펜 수지인, Tg 75℃, 브롬가 4cg/g, 수침을 99%의 β -피넨을 3중량% 혼합하고, 길이방향으로 8배, 폭방향으로 8배 연신한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15 μ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 실시예18로 하였다.

결과를 표5.6으로 나타낸다. 얻어진 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에 치수안정성, 방습성, 이차가공성이 우수하였다.

실시예19

실시예18에 있어서, 첨가제인 테레펜수지의 혼합량을 8중량%로 한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15 μ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 실시예19로 하였다.

결과를 표5.6으로 나타낸다. 얻어진 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에 치수안정성, 방습성, 이차가공성이 우수하였다.

실시예20

실시예16에 있어서, 장쇄분기를 갖는 HMS-PP의 혼합비율을 10중량%, 폴리디시클로펜타디엔의 혼합량을 5중량%로 하고, 길이방향으로 9배, 폭방향으로 8배 연신한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15 μ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 실시예20으로 하였다.

결과를 표5.6으로 나타낸다. 얻어진 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에 치수안정성, 방습성, 이차가공성이 우수하였다.

실시예21

트루클로비가 50, 메소펜타드 분율(m m m m)이 97%, 이소타락틱인덱스(II)가 96.5%, 용융장력(MS)이 20cN, 엘트클로로에이트(MFR)가 3g/10분인 장쇄분기를 갖는 HMS-PP 85중량%에 폴리프로필렌에 상용하고, 연신 등에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제로서, 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 테레펜수지인 Tg 75℃, 브롬가 4cg/g, 수침을 99%의 β -피넨과 Tg 75℃, 브롬가 3cg/g, 수침을 99%의 수침 β -디펜텐을 15중량% 첨가혼합한 수지 100중량부에, 가교 유기입자로서, 평균입경 1 μ m의 폴리스티렌계 중합체의 가교입자(가교 PS)를 0.15중량부 첨가하고, 대전방지제로서, 글리세린지방산 에스테르와 알릴디에탄올아민지방산 에스테르를 1:1의 비율로 혼합하여 0.8중량부 첨가하고, 이축연신기에 공급하여 240℃에서 거트형상으로 압출하고, 20℃의 수침을 통과하여 냉각하여 철펜터로 3mm길이를 컷한 후, 100℃에서 2시간 건조한 철펜을 압출압출기에 공급하여 260℃에서 용융시키고, 여과 필터로 거른 후에 슬릿형상 구멍으로부터 압출하고, 30℃의 급속도법에 감아서 시트형상으로 성형하였다.

이 시트를 132℃에서 보존된 롤에 통과시켜 예열하고, 137℃에서 유지주속차를 설치한 롤사이로 통과하고, 길이방향으로 8배 연신하여 즉시 실온에서 냉각한다. 계속해서, 이 연신 필름을 텐더로 도입하여 165℃에서 예열하고, 160℃에서 폭방향으로 8배 연신하고, 이어서, 폭방향으로 8%의 이완을 주면서, 160℃에서 열고정을 한 후, 냉각하여 권취한 두께 15 μ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

결과를 표5.6으로 나타낸다. 얻어진 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에 치수안정성, 방습성, 이차가공성이 우수하였다.

실시예22

실시예21에 있어서, 트루클로비가 12, 메소펜타드 분율(m m m m)이 92%, 이소타락틱인덱스(II)가 96%, 용융장력(MS)이 1.5cN, 엘트클로로에이트(MFR)가 2.3g/10분인 공지의 폴리프로필렌에 트루클로비가 50, 메소펜타드

드 분율(m m m m)이 97%, 이소타락틱인덱스(II)가 96.5%, 용융장력(MS)이 20cN, 멜트플로우레이트(MFR)가 3g/10분인 장쇄분기를 갖는 HMS-PP를 5중량%의 비율로 첨가혼합한 폴리프로필렌 80중량%에, 폴리프로필렌에 상용하고, 연신 등에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제로서, 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 석유수지인 Tg 80°C, 브롬가 3cg/g, 수침을 99%의 폴리디시클로펜타디엔을 20중량% 혼합하고, 길이방향으로 11배, 폭방향으로 6배 연신한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15 μ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 실시예22로 하였다.

결과를 표5.6으로 나타낸다. 얻어진 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에 치수안정성, 방습성, 미차가공성이 우수하였다.

실시예23

실시예18에 있어서, HMS-PP로서, 트루론비가 40, 메소펜타드 분율(m m m m)이 95%, 이소타락틱인덱스(II)가 96%, 용융장력(MS)이 15cN, 멜트플로우레이트(MFR)이 2.0g/10분인 장쇄분기를 갖는 HMS-PP를 15중량%의 비율로 첨가한 폴리프로필렌을 사용한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15 μ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 실시예23으로 하였다.

결과를 표5.6으로 나타낸다. 얻어진 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에 치수안정성, 방습성, 미차가공성이 우수하였다.

실시예24

실시예23에 있어서, HMS-PP의 혼합비율을 10중량%로 한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15 μ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 실시예24로 하였다.

결과를 표5.6으로 나타낸다. 얻어진 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에 치수안정성, 방습성, 미차가공성이 우수하였다.

실시예25

실시예18에 있어서, HMS-PP로서, 트루론비가 60, 메소펜타드 분율(m m m m)이 94%, 이소타락틱인덱스(II)가 95.5%, 용융장력(MS)이 30cN, 멜트플로우레이트(MFR)가 2.1g/10분인 장쇄분기를 갖는 HMS-PP를 5중량%의 비율로 첨가혼합한 폴리프로필렌을 사용한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15 μ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 실시예25으로 하였다.

결과를 표5.6으로 나타낸다. 얻어진 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에 치수안정성, 방습성, 미차가공성이 우수하였다.

실시예26

실시예16에 있어서, 장쇄분기를 갖는 HMS-PP의 첨가비율을 30중량%로 하고, 길이방향으로 10배, 폭방향으로 7배 연신한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15 μ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 실시예26으로 하였다.

결과를 표5.6으로 나타낸다. 얻어진 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에 치수안정성, 방습성, 미차가공성이 우수하였다.

실시예27

실시예16에 있어서, 트루론비가 10, 메소펜타드 분율(m m m m)이 98%, 이소타락틱인덱스(II)가 99%, 용융장력(MS)이 1cN, 멜트플로우레이트(MFR)가 3.1g/10분인 공지의 폴리프로필렌에 HMS-PP를 5중량%의 비율로 첨가혼합한 폴리프로필렌을 사용하고, 길이방향으로 10배, 폭방향으로 8배 연신한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15 μ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 실시예27로 하였다.

결과를 표5.6으로 나타낸다. 얻어진 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에 치수안정성, 방습성, 미차가공성이 우수하였다.

실시예28

실시예20에 있어서, 트루론비가 11, 메소펜타드 분율(m m m m)이 95.5%, 이소타락틱인덱스(II)가 96%, 용융장력(MS)이 1.3cN, 멜트플로우레이트(MFR)가 2.5g/10분인 공지의 폴리프로필렌에 HMS-PP를 10중량%의 비율로 첨가혼합한 폴리프로필렌을 사용하고, 길이방향으로 9배, 폭방향으로 8배 연신한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15 μ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 실시예28로 하였다.

결과를 표5.6으로 나타낸다. 얻어진 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에 치수안정성, 방습성, 미차가공성이 우수하였다.

실시예29

실시예19에 있어서, 길이방향의 연신을 2단계로 나누고, 135°C에서 예열한 후, 1단계에서 137°C로 1.5배, 2단계에서 142°C로 5.3배 연신한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15 μ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 실시예29로 하였다.

결과를 표5.6으로 나타낸다. 얻어진 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에 치수안정성, 방습성, 미차가공성이 우수하였다.

[표 5]

구분	시험방법			시험결과	시험결과 (비고)	시험결과 (비고)
	시험방법	시험결과	시험결과			
구분 1	50	5	22	92.3	90	10
구분 2	50	5	22	92.3	90	10
구분 3	50	5	22	92.3	90	10
구분 4	50	5	22	92.3	90	10
구분 5	50	5	22	92.3	90	10
구분 6	50	5	22	92.3	90	10
구분 7	50	5	22	92.3	90	10
구분 8	50	5	22	92.3	90	10
구분 9	50	5	22	92.3	90	10
구분 10	50	5	22	92.3	90	10
구분 11	50	5	22	92.3	90	10
구분 12	50	5	22	92.3	90	10
구분 13	50	5	22	92.3	90	10
구분 14	50	5	22	92.3	90	10
구분 15	50	5	22	92.3	90	10
구분 16	50	5	22	92.3	90	10
구분 17	50	5	22	92.3	90	10
구분 18	50	5	22	92.3	90	10
구분 19	50	5	22	92.3	90	10
구분 20	50	5	22	92.3	90	10
구분 21	50	5	22	92.3	90	10
구분 22	50	5	22	92.3	90	10
구분 23	50	5	22	92.3	90	10
구분 24	50	5	22	92.3	90	10
구분 25	50	5	22	92.3	90	10
구분 26	50	5	22	92.3	90	10
구분 27	50	5	22	92.3	90	10
구분 28	50	5	22	92.3	90	10
구분 29	50	5	22	92.3	90	10
구분 30	50	5	22	92.3	90	10

[X 6]

[illegible]

비교예 1~4, 11~13

상기 동일한 형태의 비교예 1~4, 11~13의 결과를 표 7, 8에 나타내었다.

비교예 14

비교예 1에 있어서, 폴리프로필렌 97중량%에, 폴리프로필렌에 상용하고, 연신 등에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제로서, 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 테레프스지인 Tg 75°C, 브롬가 49g/g, 수첨율 99%의 β -피넨을 3중량% 첨가 혼합하고, 길이방향으로 5배, 폭방향으로 9배 연신한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15 μ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 비교예 1로 하였다.

결과를 표 7, 8에 나타낸다. 얻어진 필름은 길이방향의 영률이 낮고, 항장력성이 불충분하고, 이차가공성도 열악하였다.

비교예 15

비교예 14에 있어서, 길이방향으로 7배, 폭방향으로 8배 연신한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15 μ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 비교예 15로 하였다.

결과를 표 7, 8에 나타낸다. 횡연신 할 때의 찢어짐이 산발하고, 충분한 길이의 필름을 채취할 수 없어, 공업적으로 생산할 수 없는 필름이었다.

비교예 16

비교예 14에 있어서, 길이방향의 연신배율을 8배 더 늘린 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15 μ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 비교예 16으로 하였다.

결과를 표 7, 8에 나타낸다. 얻어진 필름은 횡연신 할 때의 찢어짐이 다발하기 때문에, 만족한 필름이 얻어지지 않았다.

비교예 17

비교예 14에 있어서, β -피넨의 혼합량을 10중량%로 한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15 μ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 비교예 17로 하였다.

결과를 표 7, 8에 나타낸다. 얻어진 필름은 80 $^{\circ}$ C에서의 길이방향의 영률이 낮고, 저항력성이 불충분하고, 치수안정성, 이차가공성도 열악하였다.

비교예 18

비교예 17에 있어서, 길이방향으로 8배, 폭방향으로 7배 연신한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15 μ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 비교예 18로 하였다.

결과를 표 7, 8에 나타낸다. 횡연신 할 때의 찢어짐이 산발하고, 충분한 길이의 필름을 채취할 수 없어, 공업적으로 생산할 수 없는 필름이었다.

비교예 19

비교예 17에 있어서, 길이방향의 연신배율을 9배 더 늘린 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15 μ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 비교예 19로 하였다.

결과를 표 7, 8에 나타낸다. 횡연신 할 때의 찢어짐이 다발하기 때문에, 만족한 필름이 얻어지지 않았다.

[표 7]

	5.1. 수평의 수직홀			단열성 열전도도	기밀성 누설률	습기량 (%)	단열 계수
	PM5-0.75mm 이상 크기의 입자	PM10 크기의 입자	PM2.5 크기의 입자				
1. 2. 3. 4.	—	—	12	97.0	100	—	5 × 10
5. 6. 7. 8.	—	—	12	92.0	100	—	7 × —
9. 10. 11. 12.	—	—	10	97.5	100	—	(5 × 13)
13. 14. 15. 16.	—	—	8	99.8	100	—	5 × —
17. 18. 19. 20.	50	103	50	97.0	100	—	5 × 12
21. 22. 23. 24.	50	10	28	92.5	93	—	5 × 11
25. 26. 27. 28.	—	—	12	92.0	100	—	8 × —
29. 30. 31. 32.	—	—	12	92.0	97	—	5 × 9
33. 34. 35. 36.	—	—	12	92.0	97	—	(7 × 8)
37. 38. 39. 40.	—	—	12	92.0	90	—	11 × —
41. 42. 43. 44.	—	—	12	92.0	90	—	5 × 9
45. 46. 47. 48.	—	—	12	92.0	90	—	(0 × 7)
49. 50. 51. 52.	—	—	12	92.0	90	—	8 × —

[표 8]

	25℃이하 의 압축 (GPa)	25℃이하 의 특장 (GPa)	25℃ 이하의 밀도 (-)	25℃이하 의 압축 (MPa)	25℃이하 의 압축 (GPa)	80℃이하 의 압축 (GPa)	80℃이하 의 압축 (GPa)	80℃ 이하의 밀도 (-)	120℃이하 의 압축 (K)	120℃이하 의 압축 (K)	120℃이하 의 압축 (K)	수축 (g/n/a)	비중
표 1	1.8	2.7	0.33	33	40	0.30	0.60	0.33	4.0	2.0	6.0	1.6	x
표 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
표 3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
표 4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
표 11	1.7	2.1	0.46	41	50	0.21	0.25	0.46	1.5	0.5	2.0	2.2	x
표 12	1.0	4.7	0.91	37	44	0.25	0.55	0.31	3.1	1.7	4.8	2.0	x
표 13	2.7	1.1	0.41	43	97	0.40	0.15	0.73	4.0	0.5	3.5	1.0	x
표 14	2.1	4.0	0.34	38	45	0.29	0.55	0.34	4.0	1.0	5.0	1.4	x
표 15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
표 16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
표 17	2.4	4.7	0.34	40	49	0.20	0.50	0.30	4.2	1.8	6.0	1.6	x
표 18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
표 19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

표 5~8에서, 본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름이, 트루론비가 300이상의 폴리프로필렌을 함유하거나, 또는 트루론비가 160이상의 폴리프로필렌 필름으로 이루어지고, 또한, 폴리프로필렌에 상용하고, 연신 시에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제의 1종 이상을 함유하는 것에 의해, 항장력성이 우수함과 동시에 치수안정성, 방습성이 우수한 필름으로 할 수 있다. 또, 이와 같은 우수한 특성을 갖는 필름을 범용의 중-형 순차 이축연신기를 사용하여, 젖어짐 등의 공정 불량 없이, 안정하게 제막할 수 있다.

실시예 30

실시예 3에 있어서, 냉각드럼의 온도를 80℃로 상승시켜 미연신 시트를 얻은 것 이외는 동일한 조건으로 작성한 두께 15μm의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 실시예 30으로 하였다. 필름 특성의 평가결과를 표 9에

나타낸다.

비교예20

비교예1에 있어서, 냉각드럼의 온도를 80℃로 상승시켜 미연신 시트를 얻은 것 이외는 동일한 조건으로 작성한 두께 15㎜의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 비교예 20으로 하였다. 필름 특성의 평가결과를 표9에 나타낸다.

[표 9]

비교예	25℃에서 외장압 (GPa)	25℃에서 내장압 (GPa)	25℃ 이하의 굴곡률 (%)	25℃이하 의 100% 인장강도 (MPa)	25℃이하 의 100% 인장강도 (MPa)	100℃이하 의 수축률 (%)	100℃이하 의 수축률 (%)	120℃이하 의 열수축률 (%)	120℃이하 의 열수축률 (%)	120℃이하 의 열수축률 (%)	신축률 (%/in/d)	비고
비교예 30	4.0	3.5	0.53	63	88	0.70	0.50	2.7	0.3	3.0	1.0	○
비교예 20	3.9	3.0	0.33	33	41	0.30	0.60	3.3	1.8	5.7	1.6	×

실시예1,3,14,19,30, 비교예 1,5,17,20의 파이버필 구조 관찰 결과

원자간력 현미경(AFM)을 사용하여, 상기 실시예1,3,17,19,30, 비교예1,5,17, 20의 필름에 관하여 파이버

필 구조를 관찰하였다.

파이버필 구조의 관찰결과를 정리하여 표10에 나타내었다. 본 발명의 필름은 종파이버필을 갖고, 이 종파이버필이 용력에 대하여 변형하기 어렵기 때문에, 결과로서 향상력성이 매우 우수한 필름이었다. 또, 25℃에서의 길이방향의 영률Y(MD)과 120℃에서의 길이방향의 열수축률S(MD) 하기 식

$$Y(MD) \geq S(MD) - 1$$

를 만족시키기 때문에, 이차가공에 있어서의 취급성도 양호하였다. 또한, 이와 같은 우수한 물성을 갖는 필름을 안정하게 제조할 수 있다. 또, 제막조건(냉각드럼의 온도)을 변경하는 것에 의해, 파이버필의 수나 폭을 제어할 수 있다. 이것에 의해, 비교예에 나타난 종래의 필름은 종파이버필을 갖지 않고, 용력에 대하여 파이버필 구조가 변형하기 쉽기 때문에, 향상력성이 불충분하고, 상기 식을 만족시키지 않기 때문에, 이차가공성이 열악하였다. 또, 제막조건을 변경하여도 종파이버필은 얻어지지 않았다.

[표 10]

필터	종파이버필	필터 폭(mm)	필터 수(개)	필터
1	A	75	3	○
2	C	58	2	○
3	A	120	6	○
4	B	70	2	○
5	A	72	3	○
6	A	72	3	○
7	A	72	3	○
8	A	72	3	○
9	A	72	3	○
10	A	72	3	○
11	A	72	3	○
12	A	72	3	○
13	A	72	3	○
14	A	72	3	○
15	A	72	3	○
16	A	72	3	○
17	A	72	3	○
18	A	72	3	○
19	A	72	3	○
20	A	72	3	○

실시예31

실시예30에 있어서, 대전방지제를 첨가하지 않고, 평균입경 2 μ m의 폴리메타크릴산계 공중합체의 가교입자(가교PMMA)의 첨가량을 0.05중량부 첨가한 것 이외는 실시예3과 동일하게 하여 이속연신을 수행하고, 계속해서 한쪽면에 탄산가스 농도 15%, 질소가스 농도 85%의 분위기 중에서 코로나 방전처리를 수행하고, 표면 전압 강도를 45kV/cm로 하여 이속연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다. 다음에, 상기 이속연신 폴리프로필렌 필름을 진공증착기 내에 넣고 주행시키고, 상기 코로나 방전처리면에 알루미늄 금속을 가열 용융시켜 증발시켜서 두께 30nm로 퇴적시키고, 금속 증착 이속연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

상기 금속중착 이축연신 폴리프로필렌 필름의 가스배리어 성능은 산소 투과율 $200\text{ml/m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$, 수증기 투과율 $0.29\text{g/m}^2\cdot\text{d}$ 이었다. 또, 이차가공 후의 가스 배리어 성능은 산소 투과율 $205\text{ml/m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$, 수증기 투과율 $0.29\text{g/m}^2\cdot\text{d}$ 와 가스배리어 성능에 큰 변동은 없었다.

실시예32

실시예5에 있어서, 대전방지제와 가교 PMMA입자를 첨가하지 않고, 평균입경 $2\mu\text{m}$ 의 가교실리콘 입자를 0.05중량부 첨가한 것 이외는 상기 실시예31과 동일한 형태로 하여 금속중착 이축연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

상기 금속중착 이축연신 폴리프로필렌 필름의 가스 배리어 성능은 산소 투과율 $150\text{ml/m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$, 수증기 투과율 $0.15\text{g/m}^2\cdot\text{d}$ 이었다. 또, 이차가공 후의 가스배리어 성능은 산소투과율, 수증기 투과율과 함께 가공 전과 동일한 값이 얻어졌다.

실시예33

실시예16에 있어서, 대전방지제를 첨가하지 않고, 평균입경 $2\mu\text{m}$ 의 가교 PMMA입자를 0.02중량부 첨가한 것 이외는 실시예31과 동일하게 하여 금속 이축연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

상기 금속 중착 이축연신 폴리프로필렌 필름의 가스배리어 성능은 산소 투과율 $130\text{ml/m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$, 수증기 투과율 $0.13\text{g/m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$ 이었다. 또, 이차 가공 후의 가스 배리어 성능은 산소 투과율, 수증기 투과율과 함께 가공 전과 동일한 값을 얻었다.

실시예34

실시예26에 있어서, 실시예33과 동일하게 하여, 금속중착 이축연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

상기 금속중착 이축연신 폴리프로필렌 필름의 가스배리어 성능은 산소 투과율 $100\text{ml/m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$, 수증기 투과율 $0.1\text{g/m}^2\cdot\text{d}$ 이었다. 또, 이차 가공 후의 가스배리어 성능은 산소투과율, 수증기 투과율과 함께 가공 전과 동일한 값을 얻었다.

비교예21

비교예1에 있어서, 실시예31과 동일하게 대전방지제를 첨가하지 않고, 평균입경 $2\mu\text{m}$ 의 폴리메타크릴산계 공중합체(가교PMMA)를 0.05중량부 첨가한 것 이외는 실시예31과 동일하게 하여 금속중착 이축연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

상기 금속중착 이축연신 폴리프로필렌 필름의 가스배리어 성능은 산소 투과율 $300\text{ml/m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$, 수증기 투과율 $0.25\text{g/m}^2\cdot\text{d}$ 이었다. 상기 금속중착 이축연신 폴리프로필렌 필름은 길이방향의 영률이 낮고, 항장력성이 불충분하고 이차가공이 열악하고, 이차가공 후의 가스배리어 성능은 산소 투과율 $520\text{ml/m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$, 수증기 투과율 $0.23\text{g/m}^2\cdot\text{d}$ 와 산소 투과율이 크게 악화하였다.

비교예22

비교예8에 있어서, 실시예31과 동일하게 하여, 금속중착 이축연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다. 금속중착 이축연신 폴리프로필렌 필름의 가스배리어 성능은 산소 투과율 $270\text{ml/m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$, 수증기 투과율 $0.28\text{g/m}^2\cdot\text{d}$ 이었다.

상기 금속중착 이축연신 폴리프로필렌 필름은 온도(80°C)에서의 영률이 낮고, 항장력이 불충분하고, 이차 가공성이 열악하고, 이차가공 후의 가스배리어 성능은 산소 투과율 $680\text{ml/m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$, 수증기 투과율 $0.23\text{g/m}^2\cdot\text{d}$ 와 산소 투과율이 크게 악화하였다.

실시예35

실시예3에 있어서, 대전방지제를 첨가하지 않고, 또한 폴리메타크릴산계 공중합체의 가교입자(가교PMMA)의 첨가량을 0.05중량부로 한 수지 조성을 코어층으로 한 것 이외는 실시예3과 동일하게 하여 압출하여 시트형상으로 성형하였다. 상기 시트를 실시예1과 동일하게 길이방향으로 8배 연신을 수행하고, 상기 8배 연신된 필름의 표면에 대기 중에서 코로나 방전처리를 실시하여 젖음장력을 37mN/m 로서, 그 처리면 상에 피복층으로서 폴리메타크릴산계 수산화수 수지로서 하이드란 AP-40F(다이니폰 잉크 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 제, 고형분 농도 30%) 100중량부와 수용성의 유기 용제로서 N-메틸피롤리돈을 15중량부 혼합한 도제에, 가교제로서 멜라민 화합물 벤카민 APM(다이니폰 잉크 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 제)를 5중량부 가하고, 또한, 가교 촉진제로서 수용성의 산성화합물의 카탈리스트 PTS(다이니폰 잉크 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 제)를 2중량부 부가한 혼합 도제를 코팅바로 코팅하고, 계속해서 실시예와 동일하게 폭방향으로 연신하여 이축연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다. 상기 필름의 두께 구성은 피복층/코어층 = $0.2\mu\text{m}/15\mu\text{m}$ 이었다. 본 발명의 필름의 표층과 피복층의 접착강도는 2.3N/cm 이고, 또, 피복층의 종상선 평균 조도 R_a 는 $0.03\mu\text{m}$ 이고, 광택도는 140%이었다.

다음에, 상기 이축연신 폴리프로필렌 필름에 진공 중착장치 내에 알루미늄 금속을 가열용융하여 증발시키고, 필름의 표면에 응집되도록시키고, 중착막을 부설하여, 금속중착 이축연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

상기 금속중착 이축연신 폴리프로필렌 필름의 가스배리어 성능은 산소 투과율은 $20\text{ml/m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$, 수증기 투과율 $0.07\text{g/m}^2\cdot\text{d}$ 이었다. 또, 피복층과 금속중착층의 접착강도는 1.7N/cm 이었다. 또, 이차가공성 평가 후의

가스베리어 성능은 산소 투과율 $22\text{ml/m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$, 수증기 투과율 $0.07\text{g/m}^2\cdot\text{d}$ 와 높은 가스베리어 성능을 유지하고 있었다.

실시예36

실시예35에 있어서, 피복층을 폴리에스테르 우레탄계 수분산성 수지로서 '하이드란' AP-40F(다이니폰 잉크가가꾸 고교 가부시끼가이샤 제작, 고형분 농도30%)100중량부에, 가교제로서 멜리민 화합물 '벤틀민' APH(다이니폰 잉크가가꾸 고교 가부시끼가이샤 제작)를 5중량부 가하고, 또한, 가교 촉진제로서 수용성의 산성화합물의 '카탈리스트' PTS(다이니폰 잉크가가꾸 고교 가부시끼가이샤 제작)를 2중량부 부가한 혼합도제를 코팅바코 코팅한 것 이외는 실시예와 동일하게 하여, 피복층 두께 $0.2\mu\text{m}$ 로 한 이속연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다. 본 발명의 필름의 표층과 피복층의 접착강도는 2.0N/cm 이고, 또, 피복층의 중성선 평균조도 Ra는 $0.03\mu\text{m}$ 이고, 광택도는 138%이었다.

다음에, 상기 이속연신 폴리프로필렌 필름에 실시예34와 동일한 알루미늄 증착막을 부설하고, 금속 증착 이속연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

상기 금속증착 이속연신 폴리프로필렌 필름의 가스베리어 성능은 산소 투과율은 $30\text{ml/m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$, 수증기 투과율 $0.08\text{g/m}^2\cdot\text{d}$ 이었다. 피복층과 금속증착층의 접착강도는 1.5N/cm 이었다. 또, 미차가공성 평가 후의 가스베리어 성능은 산소 투과율 $32\text{ml/m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$, 수증기 투과율 $0.09\text{g/m}^2\cdot\text{d}$ 와 높은 가스베리어 성능을 유지하고 있었다.

실시예37

실시예16에서 얻은 이속연신 폴리프로필렌 필름의 표면층에 대기 중에서 코로나 방전처리를 실시하여 컷팅강력을 37mN/m 으로서, 그 처리면 상에 피복층으로서, 실시예34의 혼합 도제를 오프라인의 그라비아코터로 도포하여, 피복층 두께 $0.2\mu\text{m}$ 를 형성하여 권취하고, 실시예35와 동일하게 알루미늄 증착을 수행하여 금속증착 이속연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

상기 금속증착 이속연신 폴리프로필렌 필름의 가스베리어 성능은 산소 투과율은 $10\text{ml/m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$, 수증기 투과율 $0.08\text{g/m}^2\cdot\text{d}$ 이었다. 이속연신 폴리프로필렌 필름과 피복층의 접착강도는 3N/cm 이고, 피복층과 금속증착층의 접착강도는 2N/cm 이었다. 또, 미차가공 성능 평가 후의 가스베리어 성능은 산소투과율 $12\text{ml/m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$, 수증기 투과율 $0.08\text{g/m}^2\cdot\text{d}$ 과 높은 가스베리어 성능을 유지하고 있었다.

실시예38

실시예26에 있어서, 대전방지제 및 입자를 첨가하지 않고, 실시예35와 동일하게 하여 피복층을 코팅한 것 이외는 실시예26과 동일하게 하여 이속연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다. 또, 계속해서 실시예35와 동일하게 하여 금속증착 이속연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

상기 금속증착 이속연신 폴리프로필렌 필름의 가스베리어 성능은 산소 투과율 $6\text{ml/m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$, 수증기 투과율 $0.05\text{g/m}^2\cdot\text{d}$ 이었다. 피복층과 접착강도는 3.2N/cm 이고, 피복층과 금속증착층의 접착강도는 2.5N/cm 이었다. 또, 미차가공 성능 평가 후의 가스베리어 성능은 산소투과율 $6\text{ml/m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$, 수증기 투과율 $0.05\text{g/m}^2\cdot\text{d}$ 과 높은 가스베리어 성능을 유지하고 있었다.

비교예23

실시예35의 피복층용 도제로서, 테레프탈산 0.12mol , 이소프탈산 0.84mol 및 디에틸렌글리콜 0.33mol , 네오펜틸글리콜 0.65mol 을 축합 하, $190\sim 220^\circ\text{C}$ 에서 유출하는 물을 제거하면서, 6시간 반응시키고, 그 후 250°C 감압 하에서 1시간 축합반응 시켜 프리폴리머를 얻고, 다음에 5-(2,5-디옥스테트라하드로프루프릴)-3-메틸-3-시클로헥센1,2-디카르복실산 무수물 0.13mol 을 넣고, 140°C , 3시간 선택적 모노에스테르화 반응시켜, 폴리머를 얻었다. 또한, 이 폴리머를 암모니아로 중화하고, 폴리에스테르 수지를 얻었다. 다음에 본 폴리에스테르 수지의 유효성분량 100중량부 당, 가교제로서 이소시아네이트 화합물의 헥사메틸렌디이소시아네이트를 10중량부를 가하고, 또한 가교 촉매로서 카탈리스트 PTS(다이니폰 잉크가가꾸 고교 가부시끼가이샤 제작)를 1.5중량부를 부가하여 혼합한 도제를 사용한 것 이외는 실시예35와 동일하게 하여, 금속증착 이속연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

상기 금속증착 이속연신 폴리프로필렌 필름의 가스베리어 성능은 산소투과율 $120\text{ml/m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$, 수증기 투과율 $0.1\text{g/m}^2\cdot\text{d}$ 이었다. 본 금속증착 이속연신 폴리프로필렌 필름은 필름과 피복층의 접착강도가 낮고, 미차 가공에 있어서, 피복층이 필름으로부터 떨어지고, 그것에 동반하여 가스베리어 성능이 산소투과율 $750\text{ml/m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$, 수증기 투과율 $0.35\text{g/m}^2\cdot\text{d}$ 으로 크게 악화하였다.

비교예24, 25

비교예24로서, 실시예의 피복층 두께를 $0.03\mu\text{m}$ 로 하고, 또, 비교예25로서 실시예35의 피복층 두께를 $4\mu\text{m}$ 로 한 것 이외는 실시예35와 동일하게 하여, 금속증착 이속연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

비교예24에서는 피복층 두께가 얇으면, 가스베리어 향상 효과가 보이지 않고, 산소투과율 $195\text{ml/m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$, 수증기 투과율 $0.2\text{g/m}^2\cdot\text{d}$ 이었다.

또, 비교예25에서는 피복층이 두꺼우면, 피복층의 경화가 불충분하고, 필름표면과의 접착강도가 낮고, 가스베리어 성능도 산소투과율 $210\text{ml/m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$, 수증기 투과율 $0.13\text{g/m}^2\cdot\text{d}$ 가 되었다.

비교예26

비교예1에 있어서, 실시예35와 동일하게 하여, 금속증착 이속연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

상기 금속증착 이속연신 폴리프로필렌 필름의 가스배리어 성능은 피복층을 형성하는 것에 의해, 산소투과율 $30\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa}$, 수증기 투과율 $0.15\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ 로 향상하였다. 그러나, 본 금속증착 이속연신 폴리프로필렌 필름은 길이방향의 영률이 낮고, 항장력이 불충분하기 때문에, 이차가공성 후에는 산소투과율 $420\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa}$, 수증기 투과율 $0.27\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ 와 가스배리어 성능이 크게 악화하였다.

비교예27

비교예14에 있어서, 실시예35와 동일하게 하여, 금속증착 이속연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다. 상기 금속증착 이속연신 폴리프로필렌 필름의 가스배리어 성능은 피복층을 형성하는 것에 의해 산소투과율 $27\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa}$, 수증기 투과율 $0.10\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ 로 향상하였다. 그러나, 본 금속증착 이속연신 폴리프로필렌 필름은 길이방향의 영률이 낮고, 항장력이 불충분하기 때문에, 이차가공 후에는 산소투과율 $370\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa}$, 수증기 투과율 $0.23\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ 와 가스배리어 성능이 크게 악화하였다.

필름특성의 평가결과를 표11에 나타낸다. 본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름은 길이방향의 강성이 높기 때문에, 금속증착 필름의 베이스필름으로서 사용할 때에, 이차가공 후에도 베리어성의 악화를 억제할 수 있다. 또, 더욱 기공과 금속증착층의 사이에 피복층을 형성하는 것으로, 보다 한층 베리어성을 높일 수 있었다.

[illegible]

이 우수할 뿐 만 아니라, 인쇄, 라미네이트, 코팅, 증착, 주머니 제작 등의 필름 가공 시에, 가공장력에 대한 우수한 항장력성을 나타내고, 약균열이나 인쇄파치 어긋남 등의 베이스 필름 기인의 트러블을 해소할 수 있다. 또, 종래의 폴리프로필렌 필름에 비교하여 동일한 두께이더라도 길이방향의 강성이 높고, 항장력성이 우수하다는 점에서, 종래의 이축연신 폴리프로필렌 필름 보다 얇게 하여도 가공 특성을 유지할 수 있다.

본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름은 포장용, 공업용 등에 바람직하게 사용할 수 있다.

(5) 청구의 범위

청구항 1

230℃에서 측정하였을 때의 용융장력(MS)과 멜트플로우레이트(melt flow rate, MFR)의 관계가 다음식(1)

$$\log(MS) \geq -0.61 \log(MFR) + 0.82 \quad (1)$$

를 만족시키는 폴리프로필렌을 함유하고, 또한 폴리프로필렌에 상용하여, 연신 시에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제가 1종 이상 혼합되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 이축연신 폴리프로필렌 필름.

청구항 2

230℃에서 측정하였을 때의 용융장력(MS)과 멜트플로우레이트(MFR)의 관계가 다음식(2)

$$\log(MS) \geq -0.61 \log(MFR) + 0.52 \quad (2)$$

를 만족시키는 폴리프로필렌에, 폴리프로필렌에 상용하여, 연신 시에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제가 1종 이상 혼합되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 이축연신 폴리프로필렌 필름.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 첨가제가 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 석유수지 및/또는 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 테르펜수지인 것을 특징으로 하는 이축연신 폴리프로필렌 필름.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리프로필렌의 메소텐타드 분율(m m m)이 90~99.5%의 범위인 것을 특징으로 하는 이축연신 폴리프로필렌 필름.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 25℃에서의 길이방향의 영률(Y(MD))이 2.56GPa 이상인 것을 특징으로 하는 이축연신 폴리프로필렌 필름.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 길이방향의 영률(Y(MD))과 폭방향의 영률(Y(TD))에 의해 나타내어지는 m 값

$$m = Y(MD) / (Y(MD) + Y(TD))$$

이 25℃에 있어서, 0.4~0.7의 범위인 것을 특징으로 하는 이축연신 폴리프로필렌 필름.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 적어도 한쪽면에 금속증착층을 형성한 필름인 것을 특징으로 하는 금속증착 이축연신 폴리프로필렌 필름.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 적어도 한쪽면에 두께가 0.05~2 μ m의 폴리에스테르 우레탄계 수지의 코팅층, 금속증착층을 순차 형성한 필름으로서, 기층과 피복층의 접착강도가 0.6N/cm 이상인 것을 특징으로 하는 금속증착 이축연신 폴리프로필렌 필름.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 일면이 길이방향으로 평행한 사방이 1 μ m인 필름 표면에 있어서, 폭방향으로 평행한 2면을 통과하는 폭 40nm 이상의 종파이브릴이 존재하는 것을 특징으로 하는 이축연신 폴리프로필렌 필름.

청구항 10

트루튼비가 300이상의 폴리프로필렌을 함유하고, 또한 폴리프로필렌에 상용하여, 연신 시에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제가 1종 이상 혼합되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 이축연신 폴리프로필렌 필름.

청구항 11

트루튼비가 160이상의 폴리프로필렌에, 폴리프로필렌에 상용하여, 연신 시에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제가 1종 이상 혼합되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 이축연신 폴리프로필렌 필름.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서, 상기 첨가제가 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 석유수지 및/또는 극성

기를 실질적으로 함유하지 않는 테르펜수지인 것을 특징으로 하는 이축연신 폴리프로필렌 필름.

청구항 13

제10항 또는 제11항에 있어서, 폴리프로필렌의 메소펜타드 분율($m_m m_m$)이 90~99.5%의 범위인 것을 특징으로 하는 이축연신 폴리프로필렌 필름.

청구항 14

제10항 또는 제11항에 있어서, 25℃에서의 길이방향의 영률($Y(MD)$)이 2.56Pa 이상인 것을 특징으로 하는 이축연신 폴리프로필렌 필름.

청구항 15

제10항 또는 제11항에 있어서, 길이방향의 영률($Y(MD)$)과 폭방향의 영률($Y(TD)$)에 의해 나타내어지는 n 값

$$n=Y(MD)/(Y(MD)+Y(TD))$$

이 25℃에 있어서, 0.4~0.7의 범위인 것을 특징으로 하는 이축연신 폴리프로필렌 필름.

청구항 16

제10항 또는 제11항에 있어서, 적어도 한쪽면에 금속증착층을 형성한 것을 특징으로 하는 금속증착 이축연신 폴리프로필렌 필름.

청구항 17

제10항 또는 제11항에 있어서, 적어도 한쪽면에 두께가 0.05~2 μ m의 폴리에스테르 우레탄계 수지의 코팅층, 금속증착층을 순차 형성한 필름으로서, 기층과 피복층의 접착강도가 0.6N/cm 이상인 것을 특징으로 하는 금속증착 이축연신 폴리프로필렌 필름.

청구항 18

제10항 또는 제11항에 있어서, 일변이 길이방향으로 평행한 사방이 1 μ m인 필름 표면에 있어서, 폭방향으로 평행한 2변을 통과하는 폭 40nm 이상의 종파이브릴이 존재하는 것을 특징으로 하는 이축연신 폴리프로필렌 필름.

청구항 19

일변이 길이방향으로 평행한 사방이 1 μ m인 필름 표면에 있어서, 폭방향으로 평행한 2변을 통과하는 폭 40nm 이상의 종파이브릴이 존재하는 것을 특징으로 하는 이축연신 폴리프로필렌 필름.

청구항 20

제19항에 있어서, 25℃에서의 길이방향의 영률($Y(MD)$)이 2.56Pa 이상인 것을 특징으로 하는 이축연신 폴리프로필렌 필름.

청구항 21

제19항에 있어서, 길이방향의 영률($Y(MD)$)과 폭방향의 영률($Y(TD)$)에 의해 나타내어지는 n 값

$$n=Y(MD)/(Y(MD)+Y(TD))$$

이 25℃에 있어서, 0.4~0.7의 범위인 것을 특징으로 하는 이축연신 폴리프로필렌 필름.

청구항 22

제19항에 있어서, 25℃에서의 길이방향의 영률($Y(MD)$)과 120℃에서의 길이방향의 열수축률($S(MD)$)의 관계가 다음식을 만족시키는 것을 특징으로 하는 이축연신 폴리프로필렌 필름.

$$Y(MD) \geq S(MD) \cdot 1$$

청구항 23

제19항에 있어서, 적어도 한쪽면에 금속증착층을 형성한 것을 특징으로 하는 금속증착 이축연신 폴리프로필렌 필름.

청구항 24

제19항에 있어서, 적어도 한쪽면에 두께가 0.05~2 μ m의 폴리에스테르 우레탄계 수지의 코팅층, 금속증착층을 순차 형성한 필름으로서, 기층과 피복층의 접착강도가 0.6N/cm 이상인 것을 특징으로 하는 금속증착 이축연신 폴리프로필렌 필름.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.